JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 73.

LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt
des dreiundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(22. Dezember 1905.)

Seite

R. Gnehm und W. Schröter: Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Thiazine 1

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig von H. Beckurts.

G. Frerichs und L. Hartwig: Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure. (Schluß) 21

Zweites Heft.

(18. Januar 1906.)

Carl Coutelle: Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Chloroform (mitgeteilt aus dem Universitätslaboratorium zu Leipzig von M. Guthzeit) 49

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXV. W. König: Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe 100

LXXVI. R. von Walther: Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin und dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat 108

158503

Drittes und viertes Heft.

(10. Februar 1906.)

Seite

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Zehnte Mitteilung) . 113

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

57. E. Mohr: II. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 177

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Fritz Reitzenstein und Julius Rothschild: Über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe ausüben 192

E. Mohr: Phenylbenzoylharnstoff 207

R. Gnehm: Berichtigung 208

Fünftes Heft.

(24. Februar 1906.)

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXVII. R. von Walther und R. Bamberg: Über einige Chinazoline aus o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin 209

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

58. E. Mohr: III. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 228

B. Holmberg: Über Thiocarbonate 239

W. Meigen: Brom-p-Amidochinolin 248

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

59. Hartwig Franzen und F. Zimmermann: Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime. (Vorläufige Mitteilung) 253

Sechstes und siebentes Heft.

(24. März 1906.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Seite

Fritz Reitzenstein und Juliue Rothschild: Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol 257

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

60. R. Stollé: Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen. XIX. Abhandlung: Über Dihydrazidchloride . . . 277

61. R. Stollé und K. Thomä: XX. Abhandlung: Über Dibenzoylhydrazidchlorid 288

W. von Tiesenholt: Über die Zusammensetzung des Chlorkalks. (Zweite Mitteilung) 301

A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxylradikals durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren 326

Achtes Heft.

(14. April 1906.)

Peter Klason und John Köhler: Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte (*Pinus abies L.*) . . 337

J. Marek: Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse 359

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXVIII. A. Lottermoser: Über kolloïdale Salze II. (Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktion) . . 374

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Alfred Benrath: Über Synthesen im Sonnenlicht. (Vorläufige Mitteilung) 383

Alfred Benrath: Über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung 390

Neuntes Heft.

(7. Mai 1906.)

Th. Döring: Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren 393

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Otto Fischer: Über die Aufspaltung des Imidazol- und Oxazolringes 419

L. Vanino: Über die Bologneser Leuchtsteine. (II. Mitteilung) 446

Zehntes Heft.

(19. Mai 1906.)

Richard Möhlau und Hans Litter: Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure 449

Richard Möhlau und Hans Litter: Über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin 472

Heinrich Walbaum: Das natürliche Moschusaroma . . 488

Giacomo Ponzio: Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim 494

Elftes Heft.

(9. Juni 1906.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

62. Paul Jannasch und Willy Gottschalk: Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen 497

R. Gnehm und O. Knecht: Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren 519

Otto Stillich: Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure 538

Zwölftes Heft.

(22. Juni 1906.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

63. Hartwig Franzen: Zur Kenntnis der N-amidierten heterocyklischen Verbindungen 545

M. Dennstedt: Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse 570

L. Vanino: Zu der Geschichte des colloïdalen Goldes . . 575

Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Thiazine;

von

R. Gnehm und **W. Schröter.**[1])

Als Fortsetzung der Arbeiten von Gnehm und Bots[2]) und Gnehm und Weber[2]) haben wir zum Zwecke des Studiums der Sulfinfarbstoff-Darstellung weitere Leukokörper von Indaminen und Indophenolen bereitet unter Anwendung von Nitrosoverbindungen sekundärer Amine, wie dies bereits in einer vorläufigen Mitteilung angekündigt ist.[4])

Die Erkenntnis, daß im Immedialreinblau der Thiazinkern enthalten ist[5]), legte nahe, zur Synthese von Schwefelfarbstoffen geeignete Thiazinderivate zu benützen, leider, wie hier vorgängig bemerkt werden soll, ohne den erhofften Erfolg.

Über symmetrisch dialkylierte Diamidodiphenyl- und ditolylamine.

Als Ausgangsmaterialien dienten Monomethyl- und Monoäthylanilin, Monomethyl- und Monoäthyl-o-toluidin.

Diese wurden über den Weg der Indaminbildung, der sich als der vorteilhaftere erwies, in die gesuchten Leukoderivate übergeführt.

Die Darstellung der Nitrosamine geschah nach den üblichen Verfahren.

Zur Umlagerung in die p-Nitrosoverbindungen wurden die Nitrosamine durch Dampfdestillation gereinigt,

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Herrn W. Schröter, 1905.
[2]) Dies. Journ. [2] **69**, 161.
[3]) Dies. Journ. [2] **69**, 223.
[4]) Ber. **35**, 3088 (1902).
[5]) Gnehm u. Kaufler, Ber. **37**, 2617; 3032.

über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im übrigen nach den Angaben von Fischer und Hepp[1]) bezw. nach Weinberg[2]) behandelt.

Für das Äthylphenyl- und Äthyltolylnitrosamin erwies sich eine geringere Menge an alkoholischer Salzsäure (zwei Gewichtsteile, statt 4 Gewichtsteile auf 2 Gewichtsteile Äther) als vorteilhaft.

Für Methyl-o-tolylnitrosamin wird zweckmäßig folgendermaßen gearbeitet.

Methyl-o-tolylnitrosamin wird mit 2 Mol. konzentrierter Salzsäure geschüttelt, bis die dicke braune Flüssigkeit homogen geworden ist, d. h. bis keine heller gefärbten Öltropfen von Nitrosamin mehr darin zu bemerken sind. Steigt dabei die Temperatur über 30°, so ist die Wärmeentwicklung durch äußere Kühlung sofort abzuleiten. Nach vollständiger Lösung läßt man noch mehrere Stunden lang stehen, bis sich Kristalle abzusetzen beginnen. Dann verdünnt man mit Wasser auf mindestens das zehnfache Volumen, filtriert von etwaigen geringen Ölausscheidungen ab und fällt die Nitrosobase mit Ammoniak. Bei genügender Verdünnung erhält man die letztere in Form von moosgrünen Blättchen, die fast vollkommen rein sind.

Nach unseren Erfahrungen empfiehlt sich für Methyl- und Äthylphenylnitrosamin die Methode von Fischer und Hepp, unter Reduktion der vorgeschriebenen Menge alkoholischer Salzsäure auf 2 Gewichtsteile; für Methyl- und Äthyl-o-tolylnitrosamin ist die Umlagerung mit konzentrierter wäßriger Salzsäure vorzuziehen.

Bei den Tolylnitrosaminen scheint die orthoständige Methylgruppe die Umlagerung günstig zu beeinflussen.

Reduktion der Nitrosoverbindungen. Die Nitrosobasen lassen sich direkt mit einem großen Überschuß an Zinkstaub in Gegenwart von Wasser unter Erwärmen reduzieren. Leichter verläuft der Prozeß, wenn an Stelle der freien Base deren Chlorhydrat verwendet wird.

---

[1]) Ber. 19, 2991.
[2]) Ber. 25, 1610.

Soll die Diaminbase in reinem Zustande isoliert werden, so befolgt man am besten nachstehend beschriebenen Arbeitsgang.

Die freie Nitrosobase wird in eine wäßrige Suspension vom gleichen Gewicht Zinkstaub eingetragen und gleichzeitig verdünnte Salzsäure in einer Menge zufließen gelassen, die ungefähr folgender Gleichung entspricht:

$$Ar\begin{cases}NO\\NH.R\end{cases} + 2Zn + 5HCl = Ar\begin{cases}NH_2.HCl\\NH.R\end{cases} + 2ZnCl_2 + H_2O.$$

Es ist vorteilhaft, während des Eintragens zu kühlen und erst nachträglich das Reaktionsgemisch noch einige Zeit bei Zimmertemperatur zu belassen, um die Reduktion vollkommen zu machen.

Nachdem vom überschüssigen Zinkschlamm abfiltriert und dieser mit schwach angesäuertem Wasser nachgewaschen ist, wird die sich rasch färbende saure Diaminlösung unter Kühlen so lange mit konz. Natronlauge versetzt, bis sich das anfangs ausfallende Zinkhydroxyd wieder gelöst hat. Die dadurch in Freiheit gesetzte Diaminbase wird in Benzol aufgenommen und am besten durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt.

Von den vier so hergestellten monoalkylierten p-Diaminen sind drei bereits von anderer Seite beschrieben[1]); über das vierte, das **p-Amidomonomethyl-o-toluidin**, konnten wir keine Literaturangaben finden. Wir geben daher die wichtigsten Eigenschaften nachstehend.

p-Amidomonomethyl-o-toluidin bildet ein farbloses, dickes Öl, welches bei -20^0 noch nicht erstarrt und bei 276^0 bis $276{,}5^0$ (korr.) siedet. An der Luft oxydiert es sich rasch unter Braunfärbung. Das neutrale Sulfat, welches analog dem p-Amidodimethylanilinsulfat[2]) zu erhalten ist, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen, sehr beständigen Nadeln.

1. 0,1697 g Substanz gaben 0,1073 g $BaSO_4$.
2. 0,1176 g Substanz gaben 0,0748 g $BaSO_4$.

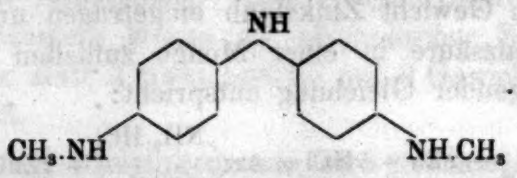
	Berechnet für $(C_8H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$:	Gefunden: 1.	2.
H_2SO_4	26,47	26,54	26,56 %

[1]) Ber. **20**, 929; **19**, 2992; **25**, 1610.
[2]) Ber. **16**, 2235.

Darstellung der Leukindamine.

A) Diphenylaminderivate.

Symmetrisches Dimethyl-p-diamidodiphenylamin,



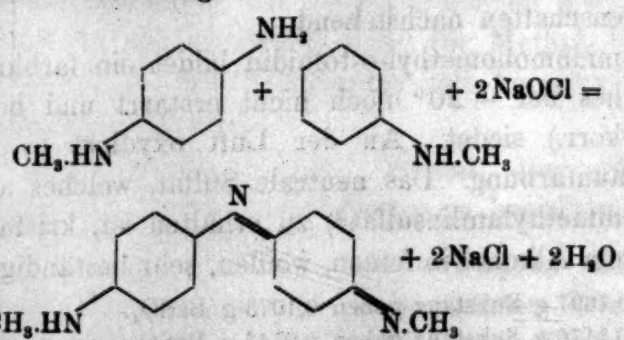
Die Oxydation des Amin-Gemisches zum Indamin verläuft am besten unter Anwendung alkalischer Natriumhypochloritlösungen, wobei ohne Schwierigkeit aschenfreie Produkte erhalten werden können, was beim Gebrauche von Bichromaten nicht der Fall ist.

Ein richtiger Reaktionsverlauf setzt die Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln voraus. Deren Vernachlässigung bewirkt entweder direkt Verharzung, oder aber bei der nachfolgenden Reduktion die Bildung ganz unreiner Präparate.

Die Oxydation gelingt unter folgenden Bedingungen:

1. Die anzuwendenden Komponenten müssen möglichst rein sein. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, nicht die rohe, aus dem Nitrosokörper erhaltene Reduktionslösung der Oxydation mit dem Monamin zu unterwerfen, sondern daraus erst das Diamin zu isolieren und zu rektifizieren.

2. Die Komponenten, sowie das Oxydationsmittel sind in den durch die Gleichung:



geforderten Mengen, und zwar in vollständig gelöstem Zustand anzuwenden, was beim Monamin mit überschüssigem Eisessig bewerkstelligt wird.

3. Die Konzentration darf gewisse Grenzen nicht überschreiten und die Temperatur muß möglichst tief gehalten werden.

Beispiel:

11 g Monomethyl-p-phenylendiamin werden in 1,8 l Wasser aufgelöst, 9,64 g Monomethylanilin, welches zuvor mit ca. 50 g Eisessig in Lösung gebracht ist, hinzugefügt. Das Gemisch wird unter Umrühren so weit abgekühlt, daß ein feiner Kristallbrei entsteht und nun mit 143,5 ccm einer 8,2 prozent. alkalischen Natriumhypochloritlösung, auf 1 l verdünnt, (somit ca. $1^1/_4$ prozent.), langsam unter fortgesetztem Rühren und Kühlen versetzt.

Es entsteht eine tief dunkelblaugrüne Lösung, welche ihrer geringen Haltbarkeit wegen unmittelbar der Reduktion unterworfen wird.

Bei den ersten Versuchen wurde hierzu Zinkstaub verwendet, welcher zu der gut gerührten, aus der Kältemischung herausgestellten Farbstofflösung allmählich zugegeben wurde, bis eben Entfärbung eingetreten war. Aus der filtrierten Reduktionsflüssigkeit wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. Hierbei zeigte sich, daß Schwefelwasserstoff allein zur Reduktion des Indaminfarbstoffes genügt. Dieses Mittel war sehr willkommen, denn es ermöglicht, anorganische Substanz fernzuhalten und führt zu einer aschenfreien Leukobase. Allerdings verläuft die Reduktion mit Schwefelwasserstoff nicht quantitativ, weil sich während des Einleitens ein braunschwarzer, amorpher Körper ausscheidet, dessen Menge von der Säurekonzentration abhängig ist. Fügt man vor der Reduktion noch etwas Eisessig zur Farbstofflösung, so läßt sich diese Ausscheidung auf ein Geringes herabdrücken.[1]) Nachdem man von diesem Niederschlag abfiltriert hat, wird das Leukindamin durch kalt gesättigte Sodalösung in Form einer zusammenklebenden, schwach gelb gefärbten Kristallmasse ausgefällt. Ein weiterer Teil, den die Mutterlauge in Lösung zurückhält, läßt sich mit Äther ausziehen und stellt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein dunkel gefärbtes Harz dar. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt ca. 45 %.

Das Dimethylleukindamin bildet im gereinigten Zustand farblose, glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 115°

[1]) Eine nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes scheiterte an erfolglosen Reinigungsversuchen.

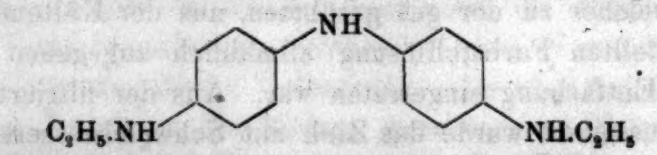
(korr.), welche sich feucht an der Luft rasch oxydieren und dabei eine gelbliche bis braunblaue Farbe annehmen.

Es ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Äther, Alkohol, Benzol, Toluol und heißem Ligroïn, unlöslich dagegen in kaltem Petroläther. Als bestes Kristallisationsmittel erweist sich eine Mischung von gleichen Teilen Ligroïn und Petroläther.

1. 0,1007 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 15,5° und 729 mm.
2. 0,0491 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 14° und 726 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	18,63	18,71	18,76 %.

Symmetrisches Diäthyl-p-diamidodiphenylamin:



konnte unter gleichen Bedingungen und Beobachtungen wie das beschriebene Methylderivat dargestellt werden.

12,8 g Monoäthyl-p-phenylendiamin in 2 l Wasser gelöst, mit 11,8 g Monoäthylanilin in ca. 80 g Eisessig versetzt, werden mit 165 ccm 8,2 prozent. Hypochloritlösung (auf 700 ccm verdünnt, also ca. 2 prozent.) in der Kälte oxydiert und die erhaltene Farbstofflösung nach Zusatz von ca. 20 g Eisessig mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Entfärbung behandelt.

Ausbeute an kristallisierter Rohbase: ca. 50 %.

Gereinigt schmilzt das Diäthylleukindamin bei 95° (korr.), zeigt aber sonst die gleichen Eigenschaften wie das Methylderivat; nur ist seine Löslichkeit im allgemeinen größer.

1. 0,1119 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 17° und 724 mm.
2. 0,0717 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 16° und 711 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	16,51	16,84	16,65 %.

Acetylierung der Diphenylaminbasen. Zum Nachweis der drei sekundären Amidogruppen wurden die Diphenylaminbasen zu acetylieren versucht.

Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, gehen sie leicht in die erwarteten Triacetylderivate über.

Beispiel: 1 g der gereinigten Leukobase wird mit 6 g Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang gekocht und dann die Masse erkalten gelassen. Bei Anwendung des Methylderivates erstarrt das Reaktionsprodukt kristallinisch; beim Äthylderivat ist dies nicht der Fall, weshalb mit Wasser verdünnt werden muß, wodurch eine ölige Ausscheidung erfolgt.

Die ausgeschiedenen Rohprodukte wurden zunächst mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, dann in siedendem Alkohol gelöst und die entstandene Lösung mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung versetzt. Beim langsamen Erkalten bilden sich glänzende weiße Blättchen von großer Luftbeständigkeit. Sie sind unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Eisessig und Essigäther.

Schmelzpunkt: Methylderivat 245° (korr.); Äthylderivat 207° (korr.). (Bei der Bestimmung die Bäder auf 230° bezw. 193° vorgewärmt).

Zur Acetylbestimmung benutzt man die übliche Methode.

Beispiel: 0,2 g Substanz wurden in einem weithalsigen Kölbchen mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (ca. 5 prozent.) 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt hierauf vorsichtig zur Trockne eingedampft, das Kölbchen mit Kugelröhre und Tropftrichter versehen und die Essigsäure durch Erhitzen mit 15 ccm reiner ca. 20 prozent. Phosphorsäure unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Wassers übergetrieben.

Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagiert, wird dessen Titration mit n/5-Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator vorgenommen.

Methylderivat.

0,1647 g Substanz erforderten 6,97 ccm n/5-NaOH = 0,05998 g C_2H_3O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C_2H_3O	36,53	36,42 %.

Äthylderivat.

0,1573 g Substanz erforderten 6,06 ccm n/5-NaOH = 0,05215 g C_2H_3O.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$:	Gefunden:
C_2H_3O	33,41	33,16 %.

Chlorhydrate der Diphenylaminbasen. Die beschriebenen Diphenylaminbasen bilden mit Salzsäure farblose, zweisäurige Salze.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Basen, so erhält man kristallinische, wenig gefärbte Niederschläge, welche abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und auf Ton gestrichen, recht beständig sind. Nur muß man sie möglichst rasch von der anhaftenden Salzsäure befreien, da sie sonst energisch Wasser anziehen und sofort verschmieren. Am besten bedient man sich zu diesem Zweck einer mit aufgeschliffener Glasplatte versehenen Nutsche, durch welche vermittels eines Chlorcalciumrohres trockene Luft gesaugt wird.

Die Rohprodukte bedürfen nur einer ein- bis zweimaligen Umkristallisation, um in analysenreinen Zustand überzugehen.

Das Methylderivat kristallisiert aus Alkohol-Ligroïn in bräunlich schillernden Blättchen. In ein auf 200° erwärmtes Bad getaucht, schäumt es sofort auf, schmilzt jedoch erst zwischen 225°—227° (korr.).

0,0848 g Substanz gaben 0,0805 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3.2HCl$:	Gefunden:
Cl	23,61	23,47 %.

Äthylderivat. Bildet aus dem gleichen Lösungsmittel dem vorigen ähnliche Kristalle und schmilzt ohne vorangehendes Schäumen zwischen 217°—218° (korr.) — (Bad auf 200° vorgewärmt).

0,0913 g Substanz gaben 0,0795 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3.2HCl$:	Gefunden:
Cl	21,60	21,52 %.

B) Ditolylaminderivate.

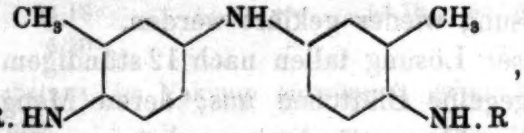
Die leichte Oxydierbarkeit dieser Basen verhindert die Isolierung in freiem Zustande; dagegen konnte deren Existenz durch die Darstellung von jodwasserstoffsauren Salzen und von Benzoylverbindungen nachgewiesen werden.

Die für die Diphenylaminderivate erprobte Darstellungsmethode versagte hier infolge Bildung verharzter Niederschläge vollständig.

Zahlreiche Versuche zur Gewinnung von Chlorhydraten, Acetaten und Oxalaten schlugen ebenfalls fehl. Endlich gelang es, in den Jodhydraten faßbare Salze zu erhalten.

Dabei wurde die interessante Tatsache festgestellt, daß bei diesen Basen, besonders beim Äthylderivat, zum Unterschied von den Diphenylaminbasen, die Tendenz besteht, dreisäurige Salze zu bilden.

In den Ditolylaminbasen vom Typus:



zeigen alle drei Amidogruppen den gleichen Grad von Basizität, was wohl auf eine sterische Beeinflussung der orthoständigen Methylgruppen im Sinne einer Abschwächung der beiden monoalkylierten Amidogruppen zu tertiären zurückzuführen ist.

Ein entsprechendes Verhalten ist an den einfacheren monoalkylierten o-Toluidinen bereits früher beobachtet worden.[1])

Jodhydrate der Ditolylamine.

Jodhydrat des symmetrischen Diäthyl-p-diamidoditolylamins.

Molekulare Mengen von Monoäthyl-p-toluylendiamin (6 g) und Monoäthyl-o-toluidin (5,3 g) werden in essigsaurer Lösung mit der theoretischen Menge alkalischer 1 prozent. Natriumhypochloritlösung (78 ccm von einem Titer von 0,076) zum Indamin oxydiert.

Zu der noch unter 0° abgekühlten, schön blaugrünen Farbstofflösung gibt man tropfenweise unter fortgesetztem Rühren, aber ohne weitere künstliche Wärmeableitung, eine bis zur Klärung mit Salzsäure versetzte, wäßrige Zinnchlorürlösung (12 g $SnCl_2 2H_2O$, entsprechend ungefähr der doppelten, theoretisch erforderlichen Menge) zu, wobei die Farbe in Blau, Schmutzigviolett, Braun und schließlich Hellbraunrot umschlägt. Eine geringe Ausscheidung von basischem Zinnchlorür wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure aufgehoben, die Lösung noch einige Zeit gerührt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen.

Die vom Zinnsulfid abfiltrierte, fast ganz farblose Flüssigkeit, deren Menge ungefähr 1,8 l beträgt, wird im Vakuum

[1]) Ann. Chem. 304, 87.

vorsichtig auf das halbe Volumen eingedampft, wobei sie sich violett färbt. Auf Zusatz von festem Jodkalium weicht diese Färbung einer schwach braunen; die Zugabe von KJ wird soweit fortgesetzt, bis schwache Trübung eintritt. Dazu sind ca. 30 g notwendig. Mit einigen Tropfen Natriumbisulfitlösung kann die Lösung wieder geklärt werden.

Aus dieser Lösung fallen nach 12stündigem Stehen glänzende, orangegelbe Blättchen aus, deren Menge sich durch zeitweiliges Umrühren ständig vermehrt.

Die Fällung direkt mit Jodwasserstoffsäure zu bewerkstelligen, geht nicht an, weil sich in diesem Falle ölige Ausscheidungen ergeben. Derselbe Übelstand tritt ein, wenn man die Vakuumkonzentration der ursprünglich salzsauren Lösung zu weit treibt.

Eine Reinigung des Körpers durch Umkristallisieren ist nicht gelungen. In reinem Wasser dissoziiert er und oxydiert sich unter Grünfärbung spontan. In jodwasserstoffhaltigem Wasser ist er nur sehr schwer löslich und fällt daraus als lichtgelbe, amorphe, weiche Masse aus. Noch mehr verschmiert er in organischen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse und Wasserbestimmung wurden deshalb mit den zuerst ausgefallenen Anteilen des kristallisierten Rohproduktes vorgenommen, welche nach ausgiebigem Waschen mit stark verdünnter Jodwasserstoffsäure vollkommen aschefrei waren und einen Schmelzp. von 120°—122° (korr.) zeigten. (Eingegangen in ein auf 115° vorgewärmtes Bad.) Das Produkt wurde zwischen Fließpapier oder im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet. (Letzteres entzieht dem Körper das Kristallwasser, welches ihm sehr fest anhaftet, nicht.)

Kristallwasserbestimmung. Nach verschiedenen Anläufen wurde der leichten Veränderung halber die Bestimmung unter Zuhilfenahme des Vakuums in einem starkwandigen, zylindrischen Gefäß, in welches die Substanz in einem hohen Wägegläschen eingehängt werden konnte, bei 40—60 mm Druck und einer 90° nicht überschreitenden Temperatur, ausgeführt. Nach erlangter Gewichtskonstanz war die Kristallform noch erhalten.

1. 0,2257 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0119 g.
2. 0,1047 g Substanz gaben 0,1060 g AgJ.

3. 0,0703 g Substanz gaben 0,0710 g AgJ.
4. 0,1014 g Substanz gaben 5,6 ccm N bei 17° und 725 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2.3HJ.2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
H_2O	5,12	5,12	—	—	—	%
J	54,13	—	54,70	54,56	—	„
N	6,20	—	—	—	5,99	„.

0,1966 g Substanz, im Vakuum entwässert, gaben 11,6 ccm N bei 16,5° und 709,5 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{28}N_2.3HJ$:	Gefunden:
N	6,31	6,50 %.

Jodhydrat des symmetrischen Dimethyl-p-diamidoditolylamins.

Versetzt man die konz. Chlorhydratlösung der Base, welche analog dem Äthylhomologen zu bereiten ist, mit festem Kaliumjodid, so entsteht eine weiße, kristallinische Fällung, die aber keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch von Di- und Trijodhydrat (ohne Kristallwasser) darstellt.

3 g Monomethyl-p-amido-o-toluidin und 2,6 g Monomethyl-o-toluidin wurden mit 38 ccm Hypochloritlösung (vom Titer 0,076) oxydiert, die erhaltene Farbstofflösung mit 7 g Zinnchlorür reduziert und die entzinnte Reduktionsflüssigkeit im Vakuum konzentriert.

Das Eindampfen muß bis zu ein Drittel des ursprünglichen Volumens fortgesetzt werden, damit überhaupt eine Fällung mit Jodkalium erfolgt. Nach mehrstündigem Stehen kristallisieren fast farblose Blättchen aus, welche sich unter Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln aus Alkohol (nach Zusatz von etwas Ligroïn) umkristallisieren lassen. Der Alkohol muß vollständig wasserfrei sein, da sonst beim Aufkochen unter Grünfärbung Oxydation eintritt. Die Lösung darf nicht zu konzentriert sein und soll vor dem Versetzen mit Ligroïn gekühlt werden.

Durch vielfache Wiederholung der Reinigungsoperation entstand ein Produkt, das feine, fast weiße, in Büscheln gruppierte Nadeln, die bei 242° schmelzen, darstellt und das aus dem Dijodhydrat besteht, wie die Jodbestimmung erkennen läßt.

1. 0,1201 g Substanz gaben 0,1103 g AgJ.
2. 0,0981 g Substanz gaben 0,0903 g AgJ.
3. 0,1552 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 21° und 721 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3.2HJ$:	Gefunden: 1.	2.	3.
J	49,64	49,62	49,73	— %
N	8,24	—	—	8,38 „.

Dieses Dijodhydrat ist wesentlich beständiger als das Trijodhydrat der äthylhomologen Base.

Benzoylverbindungen der Ditolylamine. Nachdem Versuche zur Herstellung von Acetylderivaten trotz aller Anstrengung zu keinen brauchbaren Resultaten führten, wurde die Gewinnung von Benzoylverbindungen versucht. Die Verhältnisse gestalteten sich nicht viel günstiger; trotzdem gelang es, analysationsfähige Produkte zu erhalten.

Die Methyl- und die Äthylverbindung wurden ganz gleich, wie nachstehend beschrieben, verarbeitet.

Die entzinnten und im Vakuum konzentrierten Reduktionslösungen, wie sie auch zur Gewinnung der Jodhydrate dargestellt worden waren, werden in einer Stöpselflasche, welche zur Vermeidung der Oxydation mit Leuchtgas angefüllt ist, alkalisch gemacht und nach und nach mit überschüssigem Benzoylchlorid (6 Mol.) versetzt und geschüttelt, bis kein Geruch von Benzoylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Die entstehenden verschmierten und stark gefärbten Niederschläge werden abgesaugt und anfangs mit laugehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen.

Es war nicht möglich, diese Benzoylierungsprodukte zu kristallisieren. Durch wiederholte Fällung ihrer alkoholischen Lösungen mit Wasser konnten sie in fester, amorpher Form erhalten werden. Folgende Reinigungsmethode hat sich nach vielen vergeblichen Versuchen als die rationellste bewährt:

Das gewaschene und lufttrockene Rohprodukt wird mit Ligroïn ausgekocht, hierauf in schwach ammoniakhaltigem Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Der größtenteils noch schmierige, aber nur noch schwach braun gefärbte Niederschlag wird in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und langsam in auf 0° gekühltes Wasser einfließen gelassen, und diese Operation so oft vorgenommen, 8—10 mal, bis der Niederschlag ganz weiß geworden ist.

Beide Homologe stellen weiße, schon bei gewöhnlicher Temperatur klebrige Pulver dar, welche bei ca. 60° ganz er-

weichen, aber erst über 90° vollständig schmelzen. Sie lösen sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton und Pyridin, weniger in Chloroform, gar nicht in kaltem Wasser.

Methylderivat.

1. 0,0888 g Substanz gaben 6,1 ccm N bei 15° und 723 mm.
2. 0,1327 g Substanz gaben 9,0 mm N bei 18° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3(CO.C_6H_5)_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	7,39	7,75	7,57 %.

Äthylderivat.

1. 0,0910 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 20° und 721 mm.
2. 0,1188 g Substanz gaben 8,0 ccm N bei 19° und 720 mm.

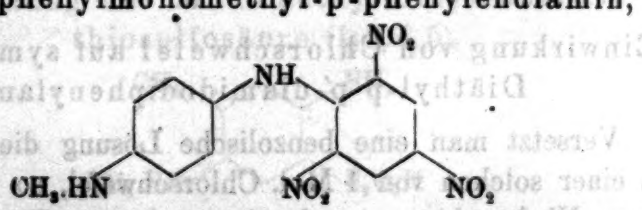
	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_3(CO.C_6H_5)_3$:	Gefunden: 1.	2.
N	7,07	7,53	7,46 %.

Kondensation von Monomethyl-p-phenylendiamin mit Chlornitrobenzolen.

Neben den Diphenylaminbasen suchten wir für unsere weiteren Arbeiten (Einführung von Schwefel) Verbindungen anzuwenden, welche durch Kondensation von Monomethyl-p-phenylendiamin mit Chlornitrobenzolen entstehen mußten. Wir versprachen uns von solchen NO_2-haltigen Diphenylabkömmlingen ein günstigeres Verhalten in der Schwefelschmelze; vielleicht konnte damit auch die beabsichtigte Kondensation mit Chlorschwefel gelingen.

Monomethyl-p-phenylendiamin vereinigt sich in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Pikrylchlorid und 1,2,4-Chlordinitrobenzol unter Salzsäureaustritt. Eine Kondensation mit o- und p-Mononitrobenzol konnte dagegen selbst unter Druck nicht bewerkstelligt werden.

Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin,



5 g Monomethyl-p-phenylendiamin, 10 g Pikrylchlorid und 8 g geschmolzenes Kaliumacetat wurden in 100 ccm Alkohol

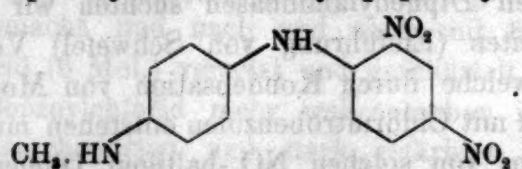
eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und die erhaltene kristallinische Ausscheidung auf der Nutsche zuerst mit wenig Alkohol, dann mit viel Wasser gewaschen.

Aus Alkohol umkristallisiert, stellt dieser Körper dunkelbraunrote, metallisch glänzende Blättchen dar, welche bei 188° (korr.) schmelzen und in der Flamme lebhaft, aber ohne Verpuffen verbrennen. In pulverigem Zustande ist er rotbraun wie Eisenoxyd. Er ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Amylalkohol, Eisessig und Nitrobenzol, leicht in Benzol und Toluol, schwer in Alkohol und Ligroïn, wenig in Petroläther, gar nicht in Wasser.

1. 0,1009 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 17° und 712 mm.
2. 0,0874 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 16° und 714 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_5O_6$:	Gefunden: 1.	2.
N	21,07	21,21	21,09 %.

Dinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin,



5 g Monomethyl-p-phenylendiamin und 9 g Dinitrochlorbenzol werden ganz analog, wie oben beschrieben, behandelt.

Das Kondensationsprodukt ist dem ersteren im Aussehen und Verhalten ganz ähnlich. In Alkohol ist es leichter löslich. Schmelzp. 153° (korr.).

1. 0,0610 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 14,5° und 722 mm.
2. 0,1033 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 15° und 726 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden: 1.	2.
N	19,43	19,60	19,52 %.

Einwirkung von Chlorschwefel auf symmetrisches Diäthyl-p-p′-diamidodiphenylamin.

Versetzt man eine benzolische Lösung dieser Leukobase mit einer solchen von 1 Mol. Chlorschwefel, so fällt sofort ein grüner Niederschlag aus, der in trockenem Zustand ein graugrünes Pulver darstellt und deutlich die Schwefel- wie die

Chlorreaktion zeigt. Er läßt sich durch Umkristallisieren nicht reinigen, indem er kalt in keinem Solvenz merklich löslich ist, beim Kochen sich aber unter teilweiser Rückbildung der Leukobase zersetzt. Es scheint sich nur ein labiles Anlagerungsprodukt gebildet zu haben, dessen nähere Untersuchung für unsere Bestrebungen keinen Zweck hatte.

Ebenso ungünstig verlief die Einwirkung mit einem Überschuß von Chlorschwefel und beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Abwesenheit und in Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Einwirkung von Chlorschwefel auf Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin.

Trinitrophenylmonomethyl-p-phenylendiamin kondensiert sich mit Chlorschwefel in Gegenwart von Kaliumacetat unter Salzsäureaustritt und Bildung eines unentwirrbaren Gemisches verschiedenartiger Verbindungen.

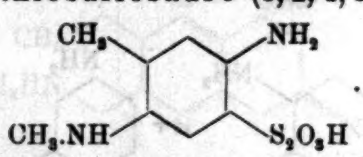
Unausgesetzte Bemühungen für die Isolierung einheitlicher Körper blieben fruchtlos.

Über Thiazinderivate.

Durch die Arbeit von Gnehm und Kaufler[1]) ist der Beweis erbracht, daß im Immedialreinblau der Atomkomplex des Methylenvioletts enthalten ist.

Die Erkenntnis dieser Tatsache gab die Anregung zu Versuchen für die Darstellung eines amidierten Thiazins und dessen Überführung in eine Diazoverbindung. Durch Behandlung der letzteren mit Xanthogenaten[2]), thiokohlensauren Salzen[3]) oder Kupronatriumthiosulfat[4]) war die Möglichkeit der Einführung von Schwefel in das Thiazinmolekül eröffnet.

Darstellung der Monomethyltoluylendiaminthiosulfosäure (1, 2, 4, 5),



[1]) Ber. 37, 2617, 3032. [2]) Dies. Journ. 41, 179.
[3]) Gazz. chim. 21, 213. [4]) Ber. 34, 3968.

Als Ausgangsmaterial diente das neutrale Sulfat des Monomethyl-p-amido-o-toluidins. Dieses läßt sich ohne Schwierigkeit nach der etwas modifizierten Bernthsenschen Methode[1]) in die Thiosulfosäure überführen.

Zu der abgekühlten Lösung von 5 g Monomethyl-p-amido-o-toluidinsulfat in 50 ccm Wasser wird die konzentrierte, mit etwas Soda abgestumpfte Lösung von 13,5 g Aluminiumsulfat und hierauf 11 g Natriumthiosulfat in fester Form zugesetzt. Zu diesem Gemisch läßt man unter Kühlung und lebhaftem Umrühren tropfenweise eine wäßrige, mit Essigsäure (2,25 g) versetzte Lösung von 2,75 g Kaliumbichromat hinzutreten.

Über Nacht scheidet sich aus der hell gefärbten, aber trüben Reaktionsflüssigkeit ein graues Kristallpulver, die Thiosulfosäure, ab (4,25 g). Durch Aussalzen läßt sich aus dem Filtrat noch eine kleine Menge in Form einer schlecht zu filtrierenden Gallerte gewinnen. Gesamtausbeute am Rohprodukt: ca. 65 %.

Dieses wird durch Auflösen in verdünnter Sodalösung, Filtrieren und Ausfällen mit Eisessig und schließlich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

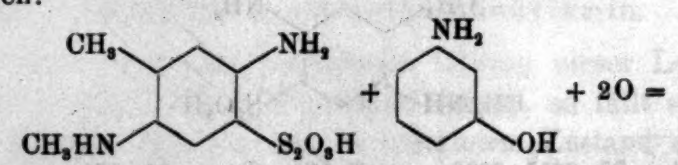
Die Thiosulfosäure stellt schwach grün gefärbte Kriställchen dar, die bei 212°—213° schmelzen. (Bad auf 200° vorgewärmt.)

1. 0,0776 g Substanz gaben 0,1481 g $BaSO_4$.
2. 0,0654 g Substanz gaben 6,5 ccm N bei 17° und 730 mm.

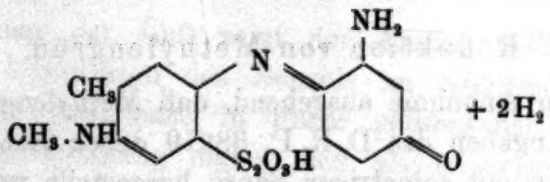
	Berechnet für $C_8H_{12}N_2S_2O_3$:	Gefunden: 1.	1.
S	25,93	26,18	— %
N	11,35	—	11,24 „.

Oxydation der Monomethyltoluylendiaminthiosulfosäure mit m-Amidophenol.

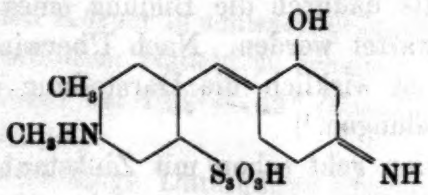
Versuche, die Oxydation bis zur Indophenolthiosulfosäure zu führen:



[1]) Ann. Chem. 251, 50.



ergaben ein anderes Resultat. (Hierbei könnte auch eine Indaminthiosulfosäure:



entstehen.)

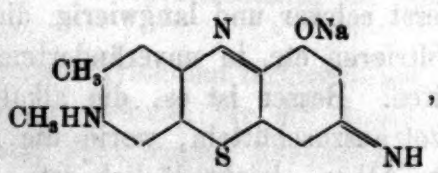
Durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol. Diaminthiosulfosäure und 1 Mol. m-Amidophenol in verdünnter Sodalösung mit einer Hypochloritlösung (2 Mol.) entstand eine klare, violette Flüssigkeit, aus der erst durch Essigsäure ein Niederschlag erzeugt wurde. Der letztere konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Die einzige Möglichkeit einer Reinigung bestand im mehrmaligen Lösen in verdünnter Sodalösung und Wiederausfällen mit Essigsäure. Dabei gelang es aber nicht, ein völlig aschenfreies Produkt zu erhalten.

Eine mit diesem ausgeführte Schwefelbestimmung lieferte Zahlen, die nicht auf eine Indophenol- bezw. Indaminthiosulfosäure stimmen.

0,2416 g Substanz gaben 0,1915 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2OSNa$: (Thiazin)	Gefunden:
S	10,91	10,88 %.

Vielleicht ist die Oxydation direkt bis zum Thiazin geschritten:



eine Annahme, für deren Richtigkeit einwandsfreie Belege beizubringen nicht gelungen ist.

Reduktion von Methylengrün.

Von der Annahme ausgehend, daß Methylengrün, welches nach den Angaben des D. R. P. 38979 durch Behandlung von Methylenblau mit salpetriger Säure hergestellt wird, als eine Mononitroverbindung des Methylenblaus aufzufassen sei, wurde dessen Reduktion versucht. War die Voraussetzung zutreffend, so durfte dadurch die Bildung eines amidierten Thiazinderivates erwartet werden. Nach Überwindung mancherlei Schwierigkeiten ist wirklich die Darstellung des Amidoleukomethylenblaus gelungen.[1])

Die Reduktion geht schon mit Zinkstaub und Essigsäure bei Zimmertemperatur rasch vor sich; die Isolierung und Reinigung der Leukobase ist aber ihrer leichten Oxydierbarkeit wegen nur bei peinlicher Vermeidung des Luftzutrittes möglich.

Versetzt man die wäßrige, Essigsäure enthaltende, grünblaue Lösung von Methylengrün mit Zinkstaub, so tritt zuerst ein Farbenumschlag nach Reinblau ein, bei weiterem Zusatz von Zinkstaub erfolgt Entfärbung. In Berührung mit Luft tritt in der Reduktionsflüssigkeit wieder die blaue Färbung auf, welche beim Einleiten von Schwefelwasserstoff verschwindet. Es scheint demnach zunächst die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe und darauf die Umwandlung des neuen Farbstoffes in die Leukoverbindung stattzufinden. Die letzte Reaktion kann ebenso gut mit Schwefelwasserstoff bewirkt werden.

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte und von Zinksulfid befreite Reduktionsflüssigkeit ist ziemlich haltbar und gibt mit Soda eine weiße, flockige Fällung. Wird in starker Verdünnung gearbeitet, so erhält man anfänglich nur eine milchige Trübung; nach mehreren Stunden scheiden sich feine, glänzende Nadeln aus.

Es ist äußerst schwer und langwierig, die gefällte Leukobase durch Abfiltrieren etc. in unverändertem, trocknem Zustande zu erhalten. Besser ist es, die alkalische Flüssigkeit direkt mit Benzol auszuschütteln, worin die Leukobase, zum Unterschied von Äther, leicht löslich ist. Bei sorgfältiger

[1]) Nietzki, Chemie d. org. Farbstoffe 1901, S. 193.

Abhaltung der Luft zeigt der Auszug gelbbraune Färbung. Durch Verdunsten des Benzols im Kohlensäurestrom erhält man die Leukobase in Form gelbbrauner Blättchen. Zur weiteren Reinigung eignet sich als Lösungsmittel nur hochsiedendes Ligroïn. Auflösen, Filtrieren, Abkühlen, Entfernen der Mutterlauge und Trocknen müssen im Wasserstoffstrome vorgenommen werden. Unter Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es, den Körper in schwach grüngelb gefärbten, büschelförmig angeordneten Nadeln zu erhalten, die nach dreimaligem Umkristallisieren bei 143°—145° (korr.) schmelzen. (Bad auf 120° vorgewärmt).

Die zweckmäßige Darstellung geschieht wie folgt.

Eine 25 g Eisessig enthaltende Lösung von 10 g Methylengrün[1]) in ca. 1 l Wasser wird bei Zimmertemperatur so lange mit kleinen Mengen an Zinkstaub versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Dazu bedarf es 15—16 g Zinkstaub; die Operation ist nach ca. 1 Stunde beendigt. Man gießt vom überschüssigen Zinkstaub ab, behandelt bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff, läßt über Nacht stehen, filtriert vom Zinksulfidniederschlag ab, wäscht den letzteren gut aus, macht mit einer gesättigten Sodalösung alkalisch und schüttelt in einer Kohlensäureatmosphäre in drei bis vier Portionen mit ca. $1^1/_4$ l Benzol aus. Das Extrakt wird durch Kohlensäure in einen Kolben, aus dem die Luft vorher verdrängt worden ist, abgedrückt, nochmals mit etwas Schwefelwasserstoff behandelt und mindestens 12 Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet. Jetzt wird, wiederum in einer Kohlensäureatmosphäre, in einen Fraktionierkolben filtriert und das Lösungsmittel im Kohlensäurestrom abdestilliert. Dabei gewinnt man 4 g schön kristallisierte, etwas braun gefärbte Leukobase. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus siedendem Ligroïn (Siedep. ca. 100°) in einer Wasserstoffatmosphäre.

Amidoleukomethylenblau verbrennt sehr schwer vollständig. Es empfiehlt sich deshalb, für die Analyse ein Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat anzuwenden und bei möglichst hoher Temperatur und langsam zu arbeiten.

---

[1]) Marke „Extragelb konz." der Höchster Farbwerke.

1. 0,1058 g Substanz gaben 17,0 ccm N bei 17° und 727 mm.
2. 0,0561 g Substanz gaben 9,5 ccm N bei 18° und 726 mm.
3. 0,0526 g Substanz gaben 0,0408 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_4S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	18,69	18,1	18,98	— %
S	10,68	—	—	10,65 „.

Die Bemühungen zur Darstellung von Salzen scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit dieser Verbindungen.

Der Nachweis einer primären Amidogruppe durch Diazotieren konnte nur qualitativ und nicht mit der wünschenswerten Schärfe erbracht werden.

Weitere Versuche in dieser Richtung sind von anderer Seite aufgenommen.

Zürich, Eidg. Polytechnikum, Oktober 1905.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzogl. technischen Hochschule zu Braunschweig; von H. Beckurts.

Untersuchungen über die Einwirkung von Harnstoff auf Verbindungen der Cyanessigsäure;

von

G. Frerichs und **L. Hartwig.**

(Schluß.)

Einwirkung von Anilin auf die Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Da die Säure eine $—COOC_2H_5$-Gruppe enthält, so lag die Möglichkeit vor, die Alkoholgruppe durch die Anilidgruppe zu ersetzen, wenn es auch nicht gelungen war, durch Einwirkung von Ammoniak ein Amid zu erhalten.

Wie bereits erwähnt, bildet sich beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssigem Anilin das Anilinsalz der Säure; eine weitere Einwirkung findet also nicht statt. Auch tagelanges Erhitzen der Säure mit überschüssigem Anilin ohne Alkohol auf dem Wasserbade führte nur zur Bildung des Anilinsalzes. Eine lebhafte Reaktion fand aber statt, als die Säure mit Anilin direkt über freier Flamme etwa bis zum Siedepunkte des Anilins erhitzt wurde. Es entwich Ammoniak in reichlichen Mengen, und anscheinend trat auch eine Abspaltung von Alkohol ein. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Es wurde dabei eine kristallinische Abscheidung erhalten, welche der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen wurde. Hierbei wurden drei Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkte etwa bei 165°, 190° und 230° lagen. Eine vollständige Trennung der verschiedenen Verbindungen war auf diesem Wege aber nicht zu ermöglichen.

Bei einem zweiten Versuche wurde das durch Salzsäure vom Anilin befreite Reaktionsprodukt mit wäßrigem, zehnprozent. Ammoniak erwärmt. Der darin unlösliche Anteil schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 235°. Aus der ammoniakalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure eine kristallinische Verbindung ab, welche aus Alkohol umkristallisiert wurde und dann den Schmelzp. 195° zeigte. Diese bei 195° schmelzende Verbindung stellte weiße Blättchen dar, welche leicht löslich waren in Alkohol und Eisessig, aber unlöslich in Wasser. Eisenchlorid rief in einer weingeistigen Lösung dieses Körpers eine intensive Rotfärbung hervor.

Die bei 165° schmelzende Verbindung wurde bei dem zweiten Versuche nicht erhalten, wohl aber bei wiederholten Versuchen, allerdings nur in sehr geringer Menge. Dieser Körper fand sich immer in dem in Ammoniak unlöslichen Anteil und war erheblich leichter in Alkohol löslich als die bei 235° schmelzende Verbindung.

Die Analyse der bei 235° schmelzenden Verbindung gab folgende Zahlen:

I. 0,0992 g Substanz gaben 0,2684 g CO_2 = 0,0732 g C = 73,78 % C und 0,0499 g H_2O = 0,0055 g H = 5,59 % H.

II. 0,1128 g Substanz gaben bei 19° und 765 mm Druck 13,3 ccm feuchten N = 0,01538 g N = 13,63 % N.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die unitäre Formel $C_{13}H_{12}N_2O$.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156 = 73,58	73,78	— %
H_{12}	= 12 = 5,66	5,50	— „
N_2	= 28 = 13,21	—	13,63 „

Eine Verbindung, welche der Formel $C_{13}H_{12}N_2O$ entspricht und ebenfalls bei 235° schmilzt, ist der symmetrische

Diphenylharnstoff, $CO(NHC_6H_5)_2$,

und in der Tat erwies sich der erhaltene Körper nicht nur im Schmelzpunkt und in der Zusammensetzung, sondern auch in der Kristallform und im Verhalten gegen Lösungsmittel als identisch mit dem Diphenylharnstoff.

Die Bildung des Diphenylharnstoffs aus der Säure durch Einwirkung von Anilin erklärt sich leicht, wenn man annimmt,

daß die Cyansäure, CONH, welche mit dem Cyanessigsäure-äthylester zusammengetreten ist, wieder abgespalten wird. Durch Einwirkung von Anilin auf die Cyansäure entsteht dann als Endprodukt Diphenylharnstoff:

1. $$CONH + C_6H_5NH_2 = OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$$

2. $$OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Phenylharnstoff,

$$OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix},$$

konnte nicht isoliert werden. Wohl aber wurden, wie weiter unten beschrieben ist, bei Versuchen mit p- und m-Toluidin die entsprechenden Tolylharnstoffe erhalten.

Eine weitere Verbindung, welche ebenfalls aus Cyansäure und Anilin entstehen kann, ist das **Diphenylbiuret** von der Formel

$$OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCONHC_6H_5\end{matrix}.$$

1. $$CONH + C_6H_5NH_2 = OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}.$$

2. $$OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} = OC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHCONHC_6H_5\end{matrix} + NH_3.$$

Das Diphenylbiuret schmilzt bei 165°, besitzt also denselben Schmelzpunkt wie die eine der erhaltenen Verbindungen. Leider gelang es nicht, den bei 165° schmelzenden Körper in genügender Menge und in analysenreinem Zustande zu erhalten. Es unterliegt aber kaum einem Zweifel, daß der Körper mit dem Diphenylbiuret identisch ist.

Die Bildung des Diphenylharnstoffs aus der Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$ und Anilin ist ein sicherer Beweis dafür, daß der Komplex der Cyansäure, welche zur Bildung des Diphenylharnstoffs notwendig ist, noch unverändert in dem Molekül der Säure enthalten ist. Die für die Säure aufgestellte Formel

$$OC\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>\!C-CH_2COOC_2H_5$$

gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit.

Nach der Abspaltung der Cyansäure würde Cyanessigsäureäthylester zurückbleiben, auf welchen das Anilin dann weiter einwirken kann.

Als einfachstes Produkt dieser Einwirkung könnte Cyanacetanilid, $C_6H_5NHCOCH_2CN$, entstehen.

Die dritte der erhaltenen Verbindungen zeigte nun fast genau denselben Schmelzpunkt wie das Cyanacetanilid. Auch das Aussehen des zum Vergleich dargestellten Cyanacetanilids glich durchaus dem des neuen Körpers. Eine nähere Untersuchung ergab aber unzweideutig die Verschiedenheit der beiden Verbindungen.

Analysen des bei 195° schmelzenden Körpers:

I. 0,1324 g Substanz gaben 0,3390 g CO_2 = 0,09245 g C = 69,82 % C und 0,0556 g H_2O = 0,00617 g H = 4,66 % H.

II. 0,0960 g Substanz gaben 0,2455 g CO_2 = 0,06695 g C = 69,74 % C und 0,0433 g H_2O = 0,00481 g H = 5,01 % H.

III. 0,1065 g Substanz gaben 0,2726 g CO_2 = 0,0743 g C = 69,80 % C und 0,0446 g H_2O = 0,00495 g H = 4,65 % H.

IV. 0,0395 g Substanz gaben bei 19° und 764 mm Druck 5,7 ccm feuchten N = 0,006628 g N = 16,78 % N.

V. 0,0843 g Substanz gaben bei 19° und 764 mm Druck 12 ccm feuchten N = 0,01387 g N = 16,45 % N.

Hieraus berechnet sich die unitäre Formel $C_{10}H_8N_2O$.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_8N_2O$:		Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
C_{10} = 120 = 69,76		69,82	69,74	69,80	—	— %
H_8 = 8 = 4,65		4,66	5,01	4,65	—	— „
N_2 = 28 = 16,28		—	—	—	16,78	16,45 „ .

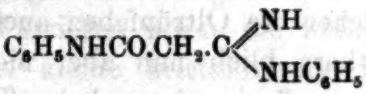
Die Formel des Cyanacetanilids $C_9H_8N_2O$ verlangt dagegen

$$C = 67{,}50, \quad H = 5{,}00, \quad N = 17{,}50\,\%.$$

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der neuen Verbindung und dem Cyanacetanilid besteht auch darin, daß erstere in Ammoniak und Alkalilauge löslich ist und auf Zusatz von Säuren wieder ausgeschieden wird, während das Cyanacetanilid diese Eigenschaften einer Säure nicht zeigt. Auch gibt Eisenchlorid mit einer weingeistigen Lösung der neuen Verbindung, wie schon erwähnt, eine charakteristische Rotfärbung, welche mit Cyanacetanilid nicht eintritt.

Als weiteres Produkt hätte aus dem aus der Äthylsäure

abgespaltenen Cyanessigsäureäthylester und dem Anilin ein Amidin von der Formel



entstehen können. Die Formel eines solchen Amidins würde verlangen:

$$C = 71{,}14, \quad H = 5{,}92, \quad N = 16{,}60\,\%,$$

während die neue Verbindung die Zusammensetzung

$$C = 69{,}76, \quad H = 4{,}65, \quad N = 16{,}28\,\%$$

besitzt. Da auch die weiter unten erwähnten Verbindungen, welche aus Homologen des Anilins und der Säure $C_6H_8N_2O_3$ erhalten wurden, die gleiche Verschiedenheit in der Zusammensetzung von den entsprechenden Amidinen zeigten, so ist die Bildung einer derartigen Amidinverbindung ausgeschlossen. Eine solche würde auch kaum einen so ausgeprägten sauren Charakter besitzen wie die neue Verbindung.

Die sauren Eigenschaften der durch Einwirkung von Anilin auf die Säure $C_6H_8N_2O_3$ erhaltenen Verbindungen sind nicht so ausgeprägt wie die der Säure selbst, immerhin läßt sich aber die Anilinverbindung in alkoholischer Lösung mit Normallauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator sehr gut titrieren.

I. 0,1525 g der Anilinverbindung verbrauchten 5,9 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH.
II. 0,0957 g verbrauchten 3,7 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH.

Aus diesen beiden Titrationen berechnet sich das Äquivalentgewicht der Verbindung zu 258.

Um die Richtigkeit dieser Zahl zu prüfen, wurde versucht, einige Salze der neuen Verbindung darzustellen.

Die Darstellung der

Alkalisalze der Anilinverbindung

machte anfangs große Schwierigkeiten, weil die Salze nicht kristallinisch und in den verschiedenen Lösungsmitteln zu leicht löslich waren. Gelegentlich eines zum Zwecke der Verseifung der Anilinverbindung angestellten Versuches zeigte sich nun eine sehr eigentümliche Eigenschaft der Alkalisalze der Anilinverbindung. Beim Erwärmen der Anilinverbindung mit Natronlauge schieden sich ölige Tropfen ab, welche anfangs für

Anilin gehalten wurden. Um das abgeschiedene, vermeintliche Anilin zu entfernen, wurde die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, welcher die Öltröpfchen auch aufnahm. Beim Verdunsten des Äthers blieb nun aber nicht Anilin zurück, sondern ein farbloser, firnisartiger, beim Trocknen fest werdender Körper, welcher beim Verbrennen einen stark alkalisch reagierenden Rückstand lieferte und nach näherer Untersuchung nichts anderes sein konnte als das

Natriumsalz der Anilinverbindung.

Wurde der beim Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure übergossen, so schied sich sofort die Anilinverbindung als weiße Masse ab. Die wäßrige Lösung der Natriumverbindung reagierte neutral. Das Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Äther reiner zu erhalten, war nicht möglich. Zur Analyse wurde deshalb direkt der beim Verdunsten der ätherischen Lösung in einer Platinschale verbleibende, getrocknete Rückstand verwendet.

0,1998 g Subst. lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0489 g Na_2SO_4 = 0,0158 g Na = 7,93 % Na.

Aus der gefundenen Zahl berechnet sich das Molekulargewicht des Natriumsalzes zu 288. Das durch Titration gefundene Äquivalentgewicht der Anilinverbindung ist, wie oben angegeben, 258, woraus sich das Molekulargewicht des Natriumsalzes zu 257 + 23 = 280 berechnen würde. Die Analyse des Natriumsalzes stimmt also mit der Titration der Anilinverbindung gut überein.

Auch das Kaliumsalz der Anilinverbindung zeigte dieselbe sehr merkwürdige Eigenschaft wie das Natriumsalz, daß man dasselbe aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausschütteln kann. Das in der beim Natriumsalz beschriebenen Weise durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhaltene Kaliumsalz bildete eine farblose, glasige Masse. Kristallinisch wurde das Kaliumsalz in folgender Weise erhalten.

Eine alkoholische Lösung der Anilinverbindung wurde mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Durch Hinzufügen einer kleinen Menge der Anilinverbindung wurde das überschüssige Alkali wieder beseitigt und die Lösung alsdann eingedampft. Der Rückstand wurde

mit wenig Wasser aufgenommen, wodurch das Salz in Lösung ging, die überschüssige Anilinverbindung aber ungelöst zurückblieb. Nach dem Filtrieren wurde die wäßrige Lösung wieder eingedampft, wobei kleine kristallinische Blättchen erhalten wurden.

0,1032 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0300 g K_2SO_4 = 0,0135 g K = 13,08 % K.

Das Molekulargewicht des Kaliumsalzes berechnet sich hiernach zu 299, während das Äquivalentgewicht der Anilinverbindung (258) die Zahl 257 + 39 = 296 ergeben würde.

Silbersalz der Anilinverbindung. — Die Darstellung dieses Salzes war sehr einfach. Das Salz fiel sofort als weißer Niederschlag aus, als eine alkoholische Lösung der Anilinverbindung mit etwas Silbernitratlösung versetzt wurde. Der Niederschlag wurde gesammelt und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit.

0,1076 g Substanz gaben beim Veraschen 0,0316 g Ag = 29,35 % Ag.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht des Silbersalzes zu 367, während das Äquivalentgewicht der Anilinverbindung die Zahl 257 + 108 = 365 ergibt.

Die Analysen des Kalium-, Natrium- und Silbersalzes haben also die Richtigkeit des durch Titration der Anilinverbindung gefundenen Äquivalentgewichts 258 ergeben, also das Anderthalbfache der durch die Elementaranalyse gefundenen, unitären Formel $C_{10}H_8N_2O$. Da nun, wie ohne weiteres ersichtlich, eine Formel vom $1^1/_2$ fachen Werte der Formel $C_{10}H_8N_2O$ nicht möglich ist, so bleibt keine andere Annahme übrig, als daß der Anilinverbindung eine Formel zukommt, welche dem Dreifachen des durch die Elementaranalyse gefundenen Wertes und dem Doppelten des Äquivalentgewichts 258 entspricht, also $C_{30}H_{24}N_6O_3$ = 516.

Es entsteht also durch Einwirkung von Anilin auf die Säure $C_6H_8N_2O_3$ eine Verbindung von der Formel $C_{30}H_{24}N_6O_3$, welche eine zweibasische Säure darstellt.

Einige Versuche zeigten, daß die Metallatome der Salze der zweibasischen Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ durch Alkylradikale

ersetzbar sind, wodurch Verbindungen von der Formel $C_{30}H_{22}(R)_2N_6O_3$ resultieren.

Äthylverbindung, $C_{30}H_{22}(C_2H_5)_2N_6O_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 0,8 g der Anilinverbindung in 10 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit 1,5 g Jodäthyl im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es schieden sich bald aus der anfangs klaren Flüssigkeit weiße Kristalle ab, deren Menge sich bei fortgesetztem Erhitzen noch vermehrte. Nach etwa 2 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen und die Flüssigkeit einige Stunden lang der Ruhe überlassen. Es wurden dann die erhaltenen Kristalle abgesaugt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen. Die Reinigung der entstandenen Verbindung erfolgte durch Umkristallisieren aus Weingeist. Es wurden so lockere, weiße Nadeln erhalten, welche bei 158° schmolzen und in heißem Alkohol und in Äther ziemlich leicht löslich, in Wasser und in verdünntem Ammoniak aber unlöslich waren.

I. 0,0730 g Substanz gaben 0,1908 g CO_2 = 0,05203 g C = 71,27 % C und 0,0360 g H_2O = 0,0040 g H = 5,48 % H.

II. 0,0495 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 6,5 ccm feuchten N = 0,0074 g N = 14,91 % N.

Berechnet für die Formel $C_{34}H_{32}N_6O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 71,32	71,27	— %
H = 5,59	5,48	— „
N = 14,68	—	14,91 „.

Benzylverbindung, $C_{30}H_{22}(C_7H_7)_2N_6O_3$.

0,75 g der Anilinverbindung wurden in 6 ccm $^1/_2$ n-alkoholischer Kalilauge gelöst und die Lösung mit 0,45 g Benzylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach etwa dreistündigem Erhitzen hatte sich ein dicker Kristallbrei gebildet. Die Kristalle wurden mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heißem Weingeist unter Zusatz von Eisessig umkristallisiert. Es wurden so weiße Nadeln erhalten, welche bei 215° unter Zersetzung schmolzen, in Eisessig und in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich, in kaltem Alkohol, Äther und Wasser aber so gut wie unlöslich waren. Auch Ammoniak und verdünnte Alkalien vermochten die Kristalle nicht zu lösen.

I. 0,0612 g Substanz gaben 0,1698 g CO_2 = 0,0463 g C = 75,65 % C und 0,0267 g H_2O = 0,00296 g H = 4,85 % H.

II. 0,0853 g Substanz gaben 0,2370 g CO_2 = 0,06463 g C = 75,77 % C und 0,0370 g H_2O = 0,0041 g H = 4,82 % H.

III. 0,0814 g Substanz gaben bei 20° und 760 mm Druck 8,7 ccm feuchten N = 0,0099 g N = 12,18 % N.

Berechnet für die Formel $C_{44}H_{36}N_6O_3$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{44}	= 528 = 75,85	75,65	75,77	— %
H_{36}	= 36 = 5,17	4,85	4,82	— „
N_6	= 84 = 12,07	—	—	12,18 „.

Um weitere Beweise für die Richtigkeit der für die Anilinverbindung gefundenen Formel $C_{30}H_{24}N_6O_3$ zu erhalten, wurde zunächst die Einwirkung von Homologen des Anilins auf die Säure $C_6H_8N_2O_3$ untersucht.

Einwirkung von p-Toluidin auf die Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Durch Erhitzen von p-Toluidin mit der Säure auf dem Wasserbade wurde, wie beim Anilin, nur das p-Toluidinsalz der Säure gebildet. Eine energische Reaktion fand statt, als die Säure mit überschüssigem p-Toluidin über freier Flamme erhitzt wurde. Es bildete sich zunächst eine klare Flüssigkeit und bald darauf trat starke Ammoniakentwicklung ein. Es wurde jetzt noch etwa eine Minute mit Erhitzen fortgefahren und die erkaltete Reaktionsflüssigkeit alsdann mit etwas Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde, um das überschüssige p-Toluidin in das wasserlösliche, salzsaure Salz überzuführen, mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt, wobei sich ein grauweißes, kristallinisches Pulver abschied, welches abgesaugt und ausgewaschen wurde. Da die kristallinische Abscheidung in Alkohol nur teilweise löslich war, wurde sie mehrere Male mit heißem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt war, extrahiert und der hierin unlösliche Teil aus heißem Eisessig umkristallisiert. Es wurden so weiße, glänzende Blättchen erhalten, welche bei 221° schmolzen, in Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Wasser unlöslich waren. Die bei der Extraktion erhaltenen alkoholischen Auszüge wurden eingedampft und der verbleibende Rückstand der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Nach

zweimaligem Umkristallisieren der erhaltenen Fraktionen aus Alkohol wurden schließlich Kristalle vom Schmelzp. 263° und 173° erhalten. Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und vor allen Dingen die Schmelzpunkte dieser Kristalle stimmten genau auf den Di-p-Tolylharnstoff bezw. p-Tolylharnstoff. Es hatten sich also auch hier in analoger Weise wie bei der Anilinschmelze aus der aus der Säure $C_6H_8N_2O_3$ abgespaltenen Cyansäure und dem p-Toluidin substituierte Harnstoffe gebildet.

Bei einem anderen Versuche wurde der durch salzsäurehaltiges Wasser erhaltene Niederschlag mit warmem, konzentriertem Ammoniak behandelt. Aus dem hierin unlöslichen Teil konnten durch fraktionierte Kristallisation wiederum Di-p-Tolylharnstoff und p-Tolylharnstoff isoliert werden. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und die hierdurch abgeschiedenen Kristalle aus Eisessig umkristallisiert. Es resultierten weiße Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 221°, also derselbe Körper, der auch durch Extraktion mit Alkohol und Eisessig erhalten wurde. Eisenchlorid rief in einer weingeistigen Lösung dieses Körpers eine Rotfärbung hervor.

Die Analysen des bei 221° schmelzenden Körpers lieferten folgende Zahlen:

I. 0,0856 g Substanz gaben 0,2217 g CO_2 = 0,06046 g C = 70,64 % C und 0,0412 g H_2O = 0,00457 g H = 5,34 % H.

II. 0,1092 g Substanz gaben 0,2844 g CO_2 = 0,0776 g C = 71,02 % C und 0,0512 g H_2O = 0,0057 g H = 5,20 % H.

III. 0,0586 g Substanz gaben bei 14,5° und 760 mm Druck 7,6 mm feuchten N = 0,00889 g N = 15,18 % N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die unitäre Formel $C_{11}H_{10}N_2O$, welche der unitären Formel der Anilinverbindung $C_{10}H_8N_2O$ homolog ist.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{10}N_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{11}	= 132 = 70,96	70,64	71,02	— %
H_{10}	= 10 = 5,38	5,34	5,20	— „
N_2	= 28 = 15,05	—	—	15,18 „.

Durch Titration mit Natronlauge wurde das Äquivalentgewicht der p-Toluidinverbindung zu 279 gefunden, während die unitäre Formel $C_{11}H_{10}N_2O$ 186, also nur zwei Drittel des gefundenen ergibt. Aus denselben Gründen, welche bei der Bestimmung des Molekulargewichts der Anilinverbindung

$C_{30}H_{24}N_6O_3$ angegeben sind, muß nun auch das Molekulargewicht der bei 221° schmelzenden Toluidinverbindung das Doppelte des gefundenen Äquivalentgewichts und das Dreifache der unitären Formel $C_{11}H_{10}N_2O$ betragen, die molekulare Formel also $C_{33}H_{30}N_6O_3$ lauten.

Einwirkung von m-Toluidin auf die Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Wie bereits erwähnt, führt Erhitzen von m-Toluidin mit der Säure auf dem Wasserbade nur zur Bildung des m-Toluidinsalzes. Eine tiefer gehende Umsetzung fand erst statt, als m-Toluidin mit der Säure auf etwa 190° erhitzt wurde. Wie bei der Einwirkung von p-Toluidin auf die Säure beschrieben, trat wieder Ammoniakentwicklung ein und, als die Reaktionsflüssigkeit nach dem Erkalten mit Alkohol und salzsäurehaltigem Wasser versetzt wurde, bildete sich auch ein grauweißer Niederschlag. Dieser wurde nach dem Auswaschen mit warmer, 10prozent. Ammoniakflüssigkeit extrahiert. Der hierin unlösliche Teil wurde der fraktionierten Kristallisation unterworfen und auf diese Weise Fraktionen von 216° und 142° erhalten. Diese Schmelzpunkte und auch die Kristallform der Fraktionen stimmten gut auf Di-m-Tolylharnstoff und m-Tolylharnstoff, welche bei 217° bezw. 142° schmelzen Die ammoniakalische Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt und der entstandene voluminöse Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden so farblose, glänzende Blättchen erhalten, welche bei 186° schmolzen, in heißem Alkohol und Eisessig, verdünnten Alkalien und Ammoniak leicht löslich, in Wasser aber unlöslich waren. Eisenchlorid rief in einer alkoholischen Lösung des Körpers die charakteristische Rotfärbung hervor.

I. 0,1008 g Substanz gaben 0,2628 g CO_2 = 0,07168 g C = 71,11 % C und 0,0497 g H_2O = 0,00552 g H = 5,46 % H.

II. 0,1123 g Substanz gaben bei 24° und 764 mm Druck 15,3 ccm feuchten N = 0,01716 g N = 15,28 % N.

Berechnet für die Formel $C_{33}H_{30}N_6O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 70,96	71,11	— %
H = 5,38	5,46	— „
N = 15,05	—	15,28 „.

Aus den Analysen geht hervor, daß der bei 186° schmelzende Körper der aus p-Toluidin und der Säure erhaltenen Verbindung isomer ist, also ebenfalls die Formel $C_{33}H_{30}N_6O_8$ besitzt.

Einwirkung von m-Chloranilin auf die Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$.

In derselben Weise wie bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure beschrieben, wurde auch m-Chloranilin mit der Säure erhitzt und die Reaktionsflüssigkeit mit etwas Alkohol und viel salzsäurehaltigem Wasser versetzt. Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag wurde mit 10prozent. Ammoniakflüssigkeit behandelt, worin er sich größtenteils auflöste. Aus den geringen Mengen des ziemlich gefärbten Rückstandes konnten Di-m-chlorphenyl- oder m-Chlorphenylharnstoff nicht isoliert werden, obgleich diese Harnstoffe doch sehr wahrscheinlich in analoger Weise wie bei der Einwirkung anderer primärer Amine auch hier entstanden waren. Die ammoniakalische Lösung lieferte auf Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure einen Niederschlag, der wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln ohne weiteres nicht umkristallisiert werden konnte. Gereinigt wurde die erhaltene Verbindung deshalb in der Weise, daß sie in heißem, verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und alsdann die Verbindung durch Säure wieder ausgeschieden wurde. Es wurde auf diese Weise ein mikrokristallinisches Pulver erhalten, welches in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war, in chemischer Hinsicht jedoch dieselben Eigenschaften zeigte, wie die aus Anilin und der Äthylsäure erhaltene Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 217°. Die Analysen der Verbindung stimmten gut auf die der Verbindung $C_{20}H_{24}N_6O_3$ analoge Formel $C_{30}H_{21}Cl_3N_6O_3$.

I. 0,0916 g Subst. gaben 0,0628 g AgCl = 0,0159 g Cl = 17,38 % Cl.
II. 0,1708 g Substanz gaben 0,1202 g AgCl = 0,02972 g Cl = 17,40 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{21}Cl_3N_6O_3$:	Gefunden: I.	II.
Cl = 17,19	17,38	17,40 %.

Aus dem m-Chloranilinderivat $C_{30}H_{21}Cl_3N_6O_3$ wurde durch Behandlung mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Ätzkali in alkoholischer Lösung die

Benzylverbindung, $C_{30}H_{19}Cl_3(C_7H_7)_2N_6O_3$,

erhalten, welche sich schon beim Erhitzen der Lösung der Komponenten auf dem Wasserbade abschied und durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Sie bildet lockere Kristallnadeln, welche bei 186°—188° schmolzen, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Wasser unlöslich waren. Ammoniak und verdünnte Alkalien lösen die Verbindung nicht.

0,1021 g Substanz gaben 0,0542 g AgCl = 0,0134 g Cl = 13,12 % Cl.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{19}Cl_3(C_7H_7)_2N_6O_3$:	Gefunden:
Cl = 13,31	13,12 %.

Einwirkung von m-Bromanilin auf die Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$.

Das Schmelzen von m-Bromanilin mit der Säure wurde in der wiederholt beschriebenen Weise ausgeführt. Als der durch salzsäurehaltiges Wasser erhaltene Niederschlag mit warmem, 10prozent. Ammoniak behandelt wurde, blieb ein Rückstand, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Weingeist und aus Eisessig eine geringe Menge weißer Kristalle lieferte. Obgleich nun der undeutliche Schmelzpunkt dieser Kristalle auf ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen schließen ließ, so war es doch nicht möglich, durch fraktionierte Kristallisation eine Trennung zu erzielen. Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,0892 g Substanz gaben 0,0828 g AgBr = 0,03522 g Br = 39,50 % Br.

Da nun der Di-m-Bromphenylharnstoff 43,24 % Br und der m-Bromphenylharnstoff 37,20 % Br enthält, so ist wohl anzunehmen, daß die erhaltenen Kristalle ein Gemisch dieser beiden Verbindungen darstellten.

Die bei der Behandlung mit Ammoniak erhaltene Lösung ließ auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ein weißes, mikrokristallinisches Pulver fallen, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht umzukristallisieren war. Da auch durch mehrmaliges Auflösen des Kristallpulvers in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure keine genügende

Reinigung zu erzielen war, so wurde die erhaltene Verbindung, welche übrigens hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften ganz der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ glich, direkt in das voraussichtlich besser kristallisierende

Benzylderivat, $C_{30}H_{19}Br_3(C_7H_7)_2N_6O_3$,

übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung mit alkoholischer Kalilauge und Benzylchlorid 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle aus Eisessig umkristallisiert. Es resultierten lockere, weiße Nadeln, welche bei 185°—187° schmolzen, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in Wasser, Ammoniak und verdünnten Alkalien unlöslich waren. Wie die Brombestimmung zeigte, lag ein den bereits beschriebenen Benzylderivaten entsprechendes Derivat von der Formel $C_{30}H_{19}Br_3(C_7H_7)_2N_6O_3$ vor, so daß man mit Sicherheit folgern kann, daß auch die nicht rein erhaltene Bromanilinverbindung in ihrer Zusammensetzung den übrigen, aus primären, aromatischen Aminen und der Säure erhaltenen Verbindungen entspricht.

0,1244 g Substanz gaben 0,0762 g AgBr = 0,0324 g Br = 26,06 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{19}Br_3(C_7H_7)_2N_6O_3$:	Gefunden:
Br = 25,72	26,06 %.

Aus den beschriebenen Reaktionen geht zunächst hervor, daß die Einwirkung von Anilin auf die Säure in gleicher Weise bei vielen anderen primären, aromatischen Aminen verläuft, dann aber auch ist dadurch, daß bei allen diesen analogen Reaktionen Diaryl- oder Monoarylharnstoffe gebildet werden, bewiesen, daß Cyansäure aus der Säure $C_6H_8N_2O_3$ abgespalten wird. Damit ist jedoch eine wertvolle Stütze für die Richtigkeit der für die Säure aufgestellten Konstitutionsformel gewonnen, denn diese Formel gibt ohne weiteres Aufklärung über die leichte Abspaltbarkeit des Cyansäurekomplexes.

Die Darstellung und die Analysen der bei der Einwirkung primärer Aminbasen auf die Säure erhaltenen Verbindungen haben eine völlige Aufklärung über die Konstitution der Ver-

bindungen mit Säurecharakter nicht ergeben. Festgestellt ist dadurch nur, daß in dem Moleküle der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ und ihrer Homologen und Derivate drei Anilinreste bezw. drei Reste der Homologen des Anilins oder der Anilinderivate enthalten sein müssen.

Daß in diesen Verbindungen die Alkoholgruppe der Säure nicht mehr enthalten war, konnte zwar als sicher angenommen werden, um aber einen Beweis dafür zu liefern, wurde auch die

Einwirkung von Anilin auf die Methylsäure, $C_5H_6N_2O_3$,

untersucht, welche, wie erwartet, genau dieselben Produkte lieferte, die aus der Äthylsäure entstanden waren, also Diphenylharnstoff und die Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$.

0,1182 g Substanz gaben 0,3025 g CO_2 = 0,0825 g C = 69,79 % C und 0,0476 g H_2O = 0,0053 g H = 4,42 % H.

Berechnet für die Formel $C_{30}H_{24}N_6O_3$:	Gefunden:
C = 69,76	69,79 %
H = 4,65	4,42 „

Sehr wahrscheinlich ist nun, daß die Einwirkung von Anilin auf die Carboxyalkylgruppen der Äthyl- und Methylsäure stattfand unter Abspaltung der betreffenden Alkohole und unter Bildung der Anilide. Wenn dies aber der Fall war, so lag die Möglichkeit vor, durch

Verseifung der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ durch Alkali

den eingetretenen Anilinrest wieder abzuspalten und auf diese Weise zu einfacheren, vielleicht bekannten Verbindungen zu gelangen.

Es wurde deshalb etwa 1 g des Anilinderivates mit etwa 100 ccm 10 prozent. Kalilauge übergossen und das Gemisch der Destillation unterworfen. Hierdurch bildete sich natürlich zunächst das Kaliumsalz der Verbindung, bei weiterem Erhitzen ging jedoch ein alkalisch reagierendes Destillat über, welches, wie durch unterchlorigsaures Natron bezw. durch Nesslers Reagens festgestellt wurde, Anilin und Ammoniak enthielt. In dem Destillationsrückstand konnte neben unzersetzter Anilinverbindung bezw. dem Kaliumsalz derselben keine organische Verbindung nachgewiesen werden. Die De-

stillation wurde nun fortgesetzt, indem das verdampfende Wasser ergänzt und der Destillationsrückstand periodisch untersucht wurde. Während ständig geringe Mengen Anilin und Ammoniak überdestillierten, war in dem Rückstand kein organisches Zersetzungsprodukt nachzuweisen. Nach etwa 24stündigem Erhitzen war schließlich die Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ vollständig zersetzt, wobei andere Produkte als Anilin und Ammoniak nicht nachgewiesen werden konnten.

Ähnlich wie eben beschrieben, verlief auch die

Verseifung der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ durch konzentrierte Salzsäure.

Bei Ausführung dieses Versuchs wurde etwa 1 g der Anilinverbindung in konzentrierter Salzsäure suspendiert und dieses Gemisch in einem schräg stehenden, mit einem kleinen Trichter abgeschlossenen Rundkolben erhitzt. Schon nach Verlauf von etwa zwei Stunden war nachzuweisen, daß in der salzsauren Flüssigkeit neben unzersetzter Anilinverbindung salzsaures Anilin und Chlorammon, aber auch nur diese beiden Verbindungen vorhanden waren; und als nach etwa 20stündigem Erhitzen eine klare Lösung entstanden war, enthielt diese als Zersetzungsprodukte nur salzsaures Anilin und Chlorammon, welche durch Eindampfen der Flüssigkeit gewonnen werden konnten. Ähnlich wie Kalilauge hatte also auch Salzsäure eine vollständige Zersetzung bewirkt.

Beide Verseifungen lieferten demnach keinen Anhalt für die Konstitution der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$. Höchstens berechtigt die lange Dauer der Verseifung zu der Annahme, daß in dem fraglichen Körper Ringbindungen vorhanden sind, welche der Aufspaltung großen Widerstand entgegensetzen.

Hinsichtlich der Konstitution der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ kann nur folgendes als feststehend gelten:

An der Bildung der Verbindung $C_{30}H_{24}N_6O_3$ beteiligen sich, wie schon erwähnt, 3 Mol. Anilin. Da nun die Anilinverbindung 30 Kohlenstoffatome enthält, aus der Säure $C_6H_8N_2O_3$ aber durch die Einwirkung des Anilins der Cyansäurekomplex und die $—OC_2H_5$-Gruppe abgespalten werden, so daß nur der Komplex $COCH_2CN$ übrig bleibt, so müssen, um den nötigen Kohlenstoffgehalt zu erzielen, neben 3 Mol.

Anilin 4 Mol. der Säure $C_6H_8N_2O_3$ an der Bildung der neuen Verbindung teilnehmen. 3 Mol. Anilin und vier Komplexe $COCH_2CN$ ergeben aber 7 Atome Stickstoff, so daß also bei der Reaktion auch noch eine Abspaltung von Stickstoff, wahrscheinlich in Form von Ammoniak, stattfinden muß. In welcher Weise diese Abspaltung des Stickstoffatomes erfolgt ist vorläufig nicht festzustellen. Jedenfalls besitzen die durch Einwirkung von Anilin und seiner Homologen und Substitute auf die Säure $C_6H_8N_2O_3$ entstehenden Verbindungen eine sehr komplizierte, vorläufig nicht zu erklärende Zusammensetzung.

Einwirkung von Methylanilin auf die Äthylsäure, $C_6H_8N_2O_3$.

Da anzunehmen war, daß eine sekundäre Base bei Einwirkung auf die Säure eine weniger weit eingreifende Zersetzung hervorrufen würde, als eine primäre Base, so wurde die Einwirkung von Methylanilin auf die Säure näher untersucht.

Beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Methylanilin entstand zunächst eine klare Lösung, in welcher nach wenigen Augenblicken unter lebhafter Reaktion eine kristallinische Abscheidung auftrat. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther behandelt, worin die Kristalle unlöslich waren. Dieselben wurden abgesogen und mit Äther gewaschen. In Wasser waren diese Kristalle, farblose, glänzende Blättchen, sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung schied sich ein kristallinischer Körper ab, welcher durch den Schmelzpunkt und sein sonstiges Verhalten sich als die ursprüngliche Säure erwies. Eine Probe der abfiltrierten, salzsauren Flüssigkeit lieferte auf Zusatz von Natronlauge deutlich Ammoniak. Um jedoch eine Verwechslung mit dem ähnlichen Methylamin, welches ja auch entstanden sein konnte, auszuschließen, wurde das auf Zusatz von Natronlauge erhaltene und in Salzsäure aufgefangene Destillat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und die Base mit Platinchlorid als Platindoppelsalz gefällt. Dieses Salz gab nach dem Umkristallisieren aus Wasser goldgelbe Schüppchen, welche folgende Zusammensetzung zeigten:

0,1876 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Veraschen 0,0822 g Pt = 43,81 % Pt.

Da das Ammoniumplatinchlorid, $(NH_4)_2PtCl_6$, 43,90 % metallisches Platin enthält, so war die in der salzsauren Flüssigkeit enthaltene Base auf jeden Fall Ammoniak.

Andere Verbindungen, als die ursprüngliche Säure und Ammoniak waren in dem aus Methylanilin und der Säure $C_6H_8N_2O_3$ erhaltenen Körper nicht nachzuweisen.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1254 g Substanz gaben 0,1929 g CO_2 = 0,0526 g C = 41,95 % C und 0,0695 g H_2O = 0,00772 g H = 6,15 % H.

II. 0,0650 g Substanz gaben bei 23° und 766 mm Druck 13,8 ccm feuchten N = 0,01567 g N = 24,12 % N.

Das Ammoniumsalz der Säure verlangt:

C = 41,62, H = 6,35, N = 24,26 %.

Einige mit neuen Mengen Säuren und Methylanilin angestellte Versuche lieferten dasselbe Resultat. Es entsteht also bei der Einwirkung von Methylanilin auf die Säure $C_6H_8N_2O_3$ außer anderen Körpern das Ammoniumsalz der Säure, ein überraschendes Ergebnis, welches sich aber leicht erklärt, wenn man annimmt, daß die Säure eine gleiche Abspaltung von Cyansäure erleidet wie bei der Einwirkung von Anilin; und zwar tritt diese Spaltung zunächst nur bei einem Teile der Säure ein. Die abgespaltene Cyansäure bildet mit dem überschüssigen Methylanilin zunächst Methylphenylharnstoff:

$$CONH + C_6H_5NH.CH_3 = OC\begin{matrix} N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Durch weitere Einwirkung von Methylanilin auf den Methylphenylharnstoff entsteht Dimethyldiphenylharnstoff und Ammoniak:

$$OC\begin{matrix} N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} \\ NH_2 \end{matrix} + C_6H_5NH.CH_3 = OC\begin{matrix} N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} \\ N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} \end{matrix} + NH_3.$$

Das Ammoniak vereinigt sich mit der noch unzersetzten Säure zum Ammoniumsalz und schützt nun diesen Teil der Säure vor weiterer Umsetzung. Da auf diese Weise immer auf 1 Mol. zersetzte Säure 1 Mol. Ammoniumsalz kommt, so kann nur die Hälfte der Säure eine Spaltung erleiden, während die andere Hälfte in das Ammoniumsalz verwandelt wird. Durch einen quantitativen Versuch ließ sich auch nachweisen,

daß die Menge des entstandenen Ammonsalzes fast genau der Hälfte der angewendeten Säure entsprach.

Daß bei der Einwirkung von Anilin auf die Säure nicht auch das Ammoniumsalz der Säure entsteht, erklärt sich ohne Zwang durch die Annahme, daß wohl das Anilin als primäre Base, nicht aber das Methylanilin als sekundäre Base imstande ist, entweder gleich die Bildung des Ammonsalzes zu verhindern oder aber dasselbe wieder zu zersetzen.

Außer dem Ammoniumsalz der Säure mußten nun aus dem zersetzten Anteil der Säure und dem Methylanilin Verbindungen entstanden sein. Es gelang zwar nicht, aus der von dem Ammonsalz abfiltrierten ätherischen Lösung den Dimethyldiphenylharnstoff zu isolieren, dagegen lieferte dieselbe nach dem Verdunsten des Äthers auf Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser geringe Mengen etwas gelblich gefärbter Kristalle, welche abgesaugt und ausgewaschen wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser stellte dieser Körper gelbliche, derbe, rhombische Kristalle dar, welche bei 175° unter Zersetzung schmolzen, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser etwas schwerer löslich waren. Von Ammoniak und verdünnten Alkalien wurden sie sehr leicht gelöst. Eisenchlorid rief in einer weingeistigen Lösung des Körpers eine Rotfärbung hervor.

I. 0,0958 g Substanz gaben 0,2482 g CO_2 = 0,06769 g C = 70,65 % C und 0,0456 g H_2O = 0,00506 g H = 5,29 % H.

II. 0,1180 g Substanz gaben bei 18° und 755 mm Druck 15,4 ccm feuchten N = 0,00832 g N = 14,99 % N.

Diese Zahlen stimmen gut auf die für den aus Toluidin und der Säure $C_6H_6N_2O_3$ gewonnenen Körper gefundene Formel $C_{33}H_{30}N_6O_3$.

Berechnet für die Formel $C_{33}H_{30}N_6O_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{33}	= 396 = 70,96	70,65	— %
H_{30}	= 30 = 5,38	5,29	— „
N_6	= 84 = 15,05	—	14,99 „.

Es ist also aus dem den Toluidinen isomeren Methylanilin und der Säure auch eine Verbindung entstanden, welche den aus den Toluidinen und der Säure erhaltenen Verbindungen isomer ist.

Hiernach ist anzunehmen, daß das Methylanilin als sekundäre Base in ähnlicher Weise reagiert wie die primären aromatischen Amine, wenn man von der Bildung des Ammonium-

salzes der Säure, die ja nur auf sekundären Erscheinungen beruht, absieht. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Methylanilin auf die Methylsäure derselbe Körper vom Schmelzp. 175° erhalten wurde, der auch durch Einwirkung dieser Base auf die homologe Äthylsäure entstand. Anfangs hatte sich dabei aus dem Gemisch von Methylanilin und Methylsäure das Ammoniumsalz dieser Säure ausgeschieden.

Es wurde nun der Versuch gemacht, die Untersuchungen über die Einwirkung sekundärer Basen auf die Äthylsäure auch auf Äthylanilin und Benzylanilin auszudehnen, jedoch gelang es in beiden Fällen nur, das Ammoniumsalz der Säure zu isolieren. Produkte sauren Charakters waren nicht zu erhalten, da sich aus den von dem Ammonsalz abgesaugten Flüssigkeiten auf Zusatz von Salzsäure nur harzartige Massen abschieden, die der Reinigung hartnäckigen Widerstand entgegensetzten.

Einwirkung von Benzylalkohol auf die Äthylsäure.

Es lag die Möglichkeit vor, die in der Äthylsäure vorhandene $-OC_2H_5$-Gruppe durch ein höheres Alkoholradikal zu ersetzen. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, die $-OC_2H_5$-Gruppe gegen den Rest des Benzylalkohols, $-OC_7H_7$, auszutauschen. Zu diesem Zwecke wurden 1,5 g der Säure mit überschüssigem Benzylalkohol erwärmt; es trat bald eine starke Reaktion ein. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten erst mit Äther, dann mit wäßriger Natriumcarbonatlösung versetzt, wodurch etwa gebildete Säure in das Natriumsalz übergeführt sein würde, während der überschüssige Benzylalkohol in dem Äther gelöst blieb. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß sich an der Berührungszone der wäßrigen und ätherischen Flüssigkeit kleine, weiße Kristalle ausschieden, deren Menge sich bei längerem Stehen der Flüssigkeiten noch bedeutend vermehrte. Die Kristalle wurden abgesaugt und ausgewaschen; nach dem Trocknen zeigten sie den Schmelzp. 267°. Dieser Schmelzpunkt erfuhr auch durch Umkristallisation der Kristalle aus Wasser keine Veränderung.

Außer dieser, bei 267° schmelzenden Verbindung war aber auch noch ein neuer Körper von Säurecharakter ent-

standen, welcher aus der wäßrigen, natriumcarbonathaltigen Flüssigkeit beim Ansäuern mit Salzsäure als voluminöser Niederschlag ausfiel. Durch Umkristallisieren aus etwa zehnprozent. Alkohol wurde diese Säure in Form farbloser Oktaëder, bei einem anderen Versuche in Form breiter, flacher, dentritischer Kristallkomplexe erhalten. Beide Kristallformen schmolzen bei 148° unter Zersetzung.

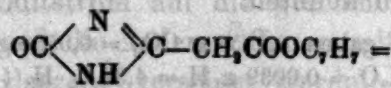
I. 0,1000 g Substanz gaben 0,2226 g CO_2 = 0,0607 g C = 60,70 % C und 0,0428 g H_2O = 0,00475 g H = 4,75 % H.

II. 0,1031 g Substanz gaben bei 22° und 758 mm Druck 11,9 ccm feuchten N = 0,01340 g N = 13,04 % N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die unitäre Formel $C_{11}H_{10}N_2O_3$.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{11}	= 132 = 60,55	60,70	— %
H_{10}	= 10 = 4,58	4,75	— „
N_2	= 28 = 12,84	—	13,04 „.

Die bei 148° schmelzende Säure besaß hiernach die Zusammensetzung der erwarteten Benzylsäure,



In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften gleicht die Benzylsäure vollkommen der Äthyl- und Methylsäure. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Äther, schwerer löslich in Wasser. Eisenchlorid ruft in einer wäßrigen Lösung der Säure die charakteristische Rotfärbung hervor. Kohlensaure Salze werden von der Säure leicht unter Kohlendioxydentwicklung gelöst, und mit Normallauge läßt sich die Säure ohne weiteres titrieren. Auch ist sie wie die Äthylsäure imstande, metallisches Zink unter Wasserstoffentwicklung aufzulösen.

Die oben erwähnte Verbindung vom Schmelzp. 267° zeigte folgende Eigenschaften. Sie kristallisierte in Form flacher, weißer Nadeln, welche in Alkohol und heißem Wasser löslich, in Äther jedoch schwer löslich waren. Einen ausgeprägten Säurecharakter besaß die Verbindung nicht, wenigstens war sie nicht imstande, kohlensaure Salze unter Kohlensäureentwicklung zu lösen, auch wurde sie von verdünnten Alkalien in der Kälte nicht angegriffen. Dennoch war sie fähig, mit

einigen Metallen Verbindungen einzugehen. So rief z. B. Eisenchlorid in einer wäßrigen Lösung der bei 267° schmelzenden Verbindung einen rotvioletten Niederschlag hervor, der sich auf Zusatz von Alkohol mit dunkelroter Farbe löste und aus dieser Lösung nach längerem Stehen in Form schwarzvioletter Prismen krictallisierte. Diese Kristalle, welche in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich waren, hinterließen beim Erhitzen auf dem Platinbleche einen rotbraunen Rückstand, der sich bei näherer Untersuchung als Eisenoxyd erwies. In den schwarzvioletten Kristallen lag also mit Sicherheit eine Eisenverbindung vor, was um so merkwürdiger ist, als eine mit Wasser verdünnte Lösung dieser Kristalle auf Zusatz von Ferrocyankalium erst allmählich eine Blaufärbung erlitt.

Die Analyse des bei 267° schmelzenden Körpers wurde in der Weise ausgeführt, daß die Verbindung im Rohr mit Bleichromat verbrannt wurde, da bei Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome infolge des Entstehens einer außerordentlich schwer verbrennbaren Kohle keine übereinstimmenden Resultate erzielt werden konnten.

I. 0,0901 g Substanz gaben 0,2156 g CO_2 = 0,0588 g C = 65,26 % C und 0,0356 g H_2O = 0,0039 g H = 4,38 % H.

II. 0,0899 g Substanz gaben 0,2148 g CO_2 = 0,05858 g C = 65,16 % C und 0,0338 g H_2O = 0,003755 g H = 4,18 % H.

III. 0,0907 g Substanz gaben bei 22° und 768 mm Druck 3,7 ccm feuchten N = 0,0042 g N = 4,68 % N.

IV. 0,1726 g Substanz gaben bei 23° und 763 mm Druck 7,2 ccm feuchten N = 0,0082 g N = 4,75 % N.

V. 0,1028 g Substanz gaben bei 21° und 747 mm Druck 4,3 ccm N = 0,00476 g N = 4,62 % N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die unitäre Formel $C_{17}H_{13}NO_5$.

Berechnet für die Formel $C_{17}H_{13}NO_5$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C_{17} = 204 = 65,58		65,26	65,16	—	—	— %
H_{13} = 13 = 4,18		4,38	4,18	—	—	— „
N = 14 = 4,50		—	—	4,68	4,75	4,62 „

Für diese unitäre Formel $C_{17}H_{13}NO_5$ ließ sich eine Konstitutionsformel nicht aufstellen. Der hohe Sauerstoffgehalt macht es sehr wahrscheinlich, daß bei der Bildung des Körpers nicht nur Benzylalkohol beteiligt war. Da es nicht gelang, den Körper aus der erhitzten Mischung von Säure und Benzylalkohol direkt oder unter Zusatz von reinem Wasser zu iso-

lieren, sondern derselbe immer erst auf Zusatz von Natriumcarbonat entstand, so kann man annehmen, daß die Bildung dieses Körpers erst infolge der Einwirkung von Natriumcarbonat eintritt. Daß auch in dem bei 267° schmelzenden Körper die Alkoholgruppe $—OC_2H_5$ nicht mehr enthalten ist, geht daraus hervor, daß bei der Einwirkung von Benzylalkohol auf die Methylsäure dieselben Verbindungen, sowohl die bei 267° schmelzende Verbindung, als auch die Benzylsäure entstehen.

Erhitzen der Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$ über den Schmelzpunkt.

Die Säure schmilzt, wie schon erwähnt, bei 162° unter lebhafter Zersetzung. Es findet starkes Aufschäumen statt, wobei die Schmelze wieder erstarrt. Um zu untersuchen, in welcher Weise die Zersetzung vor sich geht, wurden einige Gramm der Säure in einem Reagenzglase im Paraffinbade bis auf 180° erhitzt. Das Reagenzglas war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Öffnung ein schwacher Luftstrom auf die geschmolzene Substanz geleitet wurde, während die andere Öffnung mit einem langen, abwärts gebogenen Glasrohr versehen wurde, durch welches die entweichenden Dämpfe in ein mit Wasser gekühltes Kölbchen geleitet wurden. Sowie die Säure geschmolzen war, entwickelten sich zuerst alkalisch reagierende Dämpfe, nach einiger Zeit jedoch zeigten die Dämpfe saure Reaktion und schwachen Geruch nach Cyanessigester. Es wurde in der Vorlage eine kleine Menge eines sauer reagierenden Destillates aufgefangen, welches eine deutliche Jodoformreaktion gab.

Die im Reagenzglas nach etwa halbstündigem Erhitzen zurückbleibende Masse wurde nach dem Erkalten fein zerrieben und mit Alkohol ausgewaschen. Es wurde so ein gelblich weißes Pulver erhalten, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich war. Leicht löslich aber war dieser Körper in Alkalien und Ammoniak. Zur Reinigung wurde deshalb das Pulver in 10prozent. Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung filtriert, zum Sieden erhitzt und dann mit heißer, verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt. Es schied sich sofort ein gelblichweißer Niederschlag aus, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, kristallinische Struktur zeigte. Der

Niederschlag wurde abfiltriert und nochmals in derselben Weise umkristallisiert unter Anwendung stark verdünnter Lösungen (auf 1 g etwa 300 ccm Flüssigkeit). Auf diese Weise wurden besser ausgebildete, aber immer noch mikroskopisch kleine Kriställchen erhalten. Einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigte der erhaltene Körper nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzte er sich erst bei sehr hoher Temperatur, wobei zuerst eine gelbrote Färbung auftrat und danach Verkohlung.

Weil der Körper in Wasser so außerordentlich schwer löslich war und sich chemisch wie eine Säure verhielt, so wurde vermutet, daß Harnsäure vorlag. Diese Vermutung lag deswegen nahe, weil Formánek[1]) durch Schmelzen von Harnstoff mit freier Cyanessigsäure Harnsäure erhalten hat, wenn auch nur in geringer Menge.

Der Körper lieferte aber nicht die Murexidreaktion und besaß außerdem, wie die Analyse ergab, eine andere Zusammensetzung als die Harnsäure. war also nicht mit dieser identisch.

I. 0,1156 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 = 0,05378 g C = 46,52 % C und 0,0345 g H_2O = 0,00383 g H = 3,31 % H.

II. 0,1059 g Substanz gaben 0,1788 g CO_2 = 0,04876 g C = 46,04 % C und 0,0301 g H_2O = 0,003344 ff H = 3,16 % H.

III. 0,1526 g Substanz gaben 0,2580 g CO_2 = 0,07036 g C = 46,11 % C und 0,04532 g H_2O = 0,00503 g H = 3,30 % H.

IV. 0,0747 g Substanz gaben bei 27° und 768 mm Druck 13,6 ccm feuchten N = 0,01517 g N = 20,32 % N.

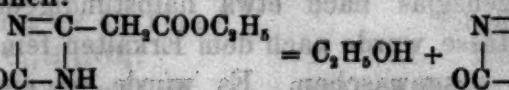
V. 0,0824 g Substanz gaben bei 25° und 766 mm Druck 14,8 ccm feuchten N = 0,01665 g N = 20,20 % N.

Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel $C_3H_7N_3O_4$, welche verlangt:

C = 45,93, H = 3,35, N = 20,00 %.

Versuche, die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären, blieben erfolglos. Die Zersetzung der Säure verläuft jedenfalls in sehr komplizierter Weise. Hierfür spricht auch das Auftreten von alkalisch reagierenden Dämpfen (Ammoniak) und später sauren Dämpfen sowie von Alkohol.

Die einfachste Zersetzung hätte in folgender Weise verlaufen können:



Die hierbei entstehende Verbindung $C_4H_2N_2O_2$ würde aber folgende Zusammensetzung besitzen:

C = 43,63, H = 1,82, N = 25,45 %,

also einen höheren Stickstoffgehalt, einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt und vor allem einen viel niedrigeren Wasserstoffgehalt, als durch die Analyse ermittelt wurde. Jedenfalls findet also bei der Zersetzung der Säure durch Schmelzen eine viel kompliziertere Umsetzung statt, und es muß angenommen werden,

[1]) Ber. 24, 3419.

daß nicht nur Alkohol abgespalten wird, sondern daß die Gruppe $COOC_2H_5$ zum Teil auch an der Bildung der neuen Verbindung teilnimmt, denn auf andere Weise läßt sich der hohe Wasserstoffgehalt nicht erklären.

Um festzustellen, ob sich aus der erhaltenen Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ noch in ähnlicher Weise wie aus der ursprünglichen Säure die Cyansäuregruppe abspalten ließ, wurde dieselbe mit Anilin geschmolzen. Der Versuch verlief aber ohne Ergebnis, denn es konnte keines der Einwirkungsprodukte von Cyansäure auf Anilin, also Phenylharnstoff, Diphenylharnstoff oder Diphenylbiuret isoliert werden.

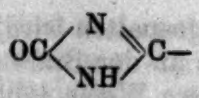
Die Einwirkung von Brom auf die Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ lieferte auch keinen Aufschluß über die Konstitution, sondern es trat anscheinend eine völlige Spaltung ein.

Die Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ wurde mit Wasser angerieben; dann wurde Bromwasser im Überschuß hinzugefügt und nun erwärmt. Es bildete sich eine klare Flüssigkeit, welche nach Beseitigung des Broms deutlich den Geruch nach Bromoform zeigte. Das Bromoform ließ sich, außer durch den Geruch, auch durch die Isonitrilreaktion mit Anilin und Kalilauge nachweisen.

Die erhaltene Flüssigkeit wurde, um weitere Umsetzungsprodukte zu isolieren, zur Trockne verdampft und lieferte dabei einen rötlich gefärbten, kristallinischen Rückstand. Dieser wurde in heißem Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines unansehnlichen, braunen Pulvers ab, welches abfiltriert wurde, zur weiteren Untersuchung aber nicht ausreichte. Die filtrierte alkoholische Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft, und es hinterblieb nun ein kaum gefärbter, kristallinischer Rückstand, welcher folgende Eigenschaften zeigte: In Wasser war der Rückstand sehr leicht löslich, mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak und mit Silbernitrat wurde ein Niederschlag von Bromsilber erhalten. Außer Ammoniak und Brom konnte in der Verbindung nichts weiter nachgewiesen werden, so daß dieselbe also aus reinem Bromammonium bestand.

Die einzigen Produkte also, welche bei der Einwirkung von Brom auf die Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ erhalten wurden, waren Bromoform und Bromammonium; es mußte demnach eine vollkommene Spaltung eingetreten sein, wobei ein Teil des Kohlenstoffs jedenfalls als Kohlendioxyd entweicht.

Im Nachstehenden sollen noch einige Versuche beschrieben werden, welche ausgeführt wurden, um Verbindungen zu erhalten, welche die für die neuen Säuren charakteristische Gruppe



enthalten.

Sehr naheliegend war es natürlich, die Versuche auf die freie Cyanessigsäure selbst, sowie auf das Cyanacetamid auszudehnen.

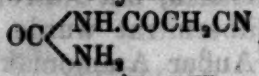
Die Versuche mit Cyanacetamid verliefen, wie schon in dem Abschnitt „Einwirkung von Ammoniak auf die Äthylsäure" kurz erwähnt ist, ergebnislos. Es war zwar das Auftreten einer der Säure analogen Verbindung nach der Eisenchloridreaktion wahrscheinlich, die Isolierung der gewünschten Verbindung gelang aber nicht.

Die Einwirkung freier Cyanessigsäure auf Harnstoff ist schon von Formánek untersucht worden, und zwar erhielt derselbe dabei, wie schon erwähnt, kleine Mengen von Harnsäure. Da Formánek andere Umsetzungsprodukte als die Harnsäure nicht beobachtet hat oder wenigstens nicht erwähnt, so wurde der Versuch wiederholt, indem ein Gemenge von 1,0 g Cyanessigsäure und 4,0 g Harnstoff in einem kleinen Kölbchen über freier Flamme geschmolzen und die Schmelze in Wasser gegossen wurde. Es zeigte sich, daß in der Lösung der Schmelze auf Zusatz von Eisenchlorid keine Rotfärbung eintrat; es war hiernach bereits anzunehmen, daß der Äthylsäure analoge Verbindungen nicht entstanden waren. Aus der wäßrigen Lösung der Schmelze konnten durch fraktionierte Kristallisation weiße Kristalle erhalten werden, die zwischen 200° und 210° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

I. 0,1826 g Substanz gaben 0,2538 g CO_2 = 0,0692 g C = 37,90 % C und 0,0624 g H_2O = 0,00693 g H = 3,79 % H.

II. 0,0496 g Substanz gaben bei 18° und 768 mm Druck 14,2 ccm feuchten N = 0,0165 g N = 33,27 % N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die unitäre Formel $C_4H_5N_3O_2$. Eine Verbindung, welche der Formel $C_4H_5N_3O_2$ entspricht, ist der Cyanacetylharnstoff,



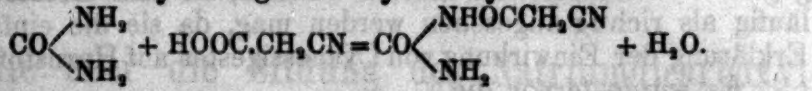
Dieser verlangt: C = 37,80, H = 3,93, N = 33,07 %.

Auch hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften stimmte der Cyanacetylharnstoff mit der erhaltenen Verbindung vollständig überein.

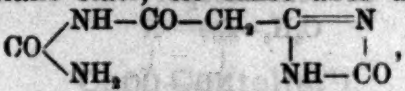
Die Bildung von Harnsäure wurde bei den ersten Versuchen nicht beobachtet, denn die Schmelze gab nicht die bekannte Murexidreaktion; erst als die Schmelze längere Zeit stärker erhitzt wurde, lieferte sie die Murexidreaktion.

Die Einwirkung der freien Cyanessigsäure auf Harnstoff verläuft also wesentlich anders, als die Einwirkung der Cyanessigsäureester.

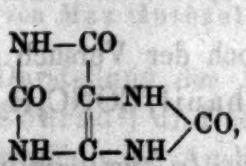
Zunächst entsteht unter Abspaltung von Wasser aus Harnstoff und Cyanessigsäure Cyanacetylharnstoff:



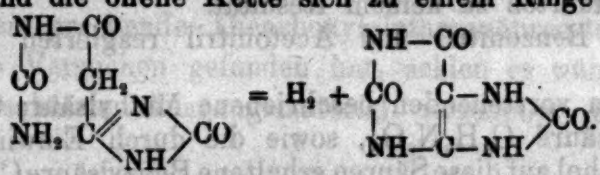
Eigentlich müßte nun auch noch eine Einwirkung des Harnstoffs auf die CN-Gruppe eintreten. Eine solche Einwirkung findet auch jedenfalls statt, sie führt aber nicht zu der Verbindung



welche zunächst entstehen müßte, sondern diese liefert dann höchst wahrscheinlich die bei starkem Erhitzen auftretende Harnsäure:

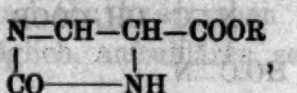


für deren Bildung weiter nichts nötig ist, als der Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und eine geringe Verschiebung der Moleküle, indem sich der Viererring in einen Fünferring verwandelt und die offene Kette sich zu einem Ringe schließt:

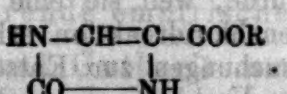


Man kann aber auch annehmen, daß sich der Viererring bei der weiteren Einwirkung von Harnstoff auf Cyanacetylharnstoff gar nicht erst bildet, sondern daß sofort unter gleichzeitiger Schließung der Kette und Austritt von Wasserstoff der Fünferring sich bildet und auf diese Weise sofort Harnsäure entsteht.

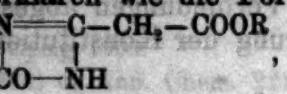
Damit wird nun aber auch die Annahme nahe gelegt, daß bei der Einwirkung von Harnstoff auf Cyanessigsäureester ebenfalls nicht ein Viererring, sondern unter Verschiebung der Wasserstoffatome ein Fünferring gebildet wird, welcher die Konstitution hat:



oder auch



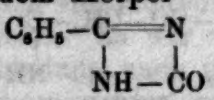
Diese beiden Formeln würden die Umsetzungen mit Anilin usw. fast ebensogut erklären wie die Formel



es spricht jedoch auch keine der beschriebenen Reaktionen gegen die Annahme der letzten Formel, so daß dieselbe vorläufig als richtig angesehen werden mag, da sie die einfachste Erklärung der Einwirkung von Cyanessigester auf Harnstoff gibt.

Es wurde ferner die

Einwirkung von Harnstoff auf Benzonitril, C_6H_5CN, untersucht, welche zu dem Körper

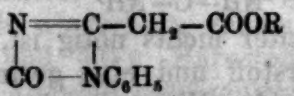


führen konnte. Die Versuche verliefen aber nicht in dem gewünschten Sinne ebenso, wie die Einwirkung von Harnstoff auf Acetonitril.

Es wurde dann noch der Versuch gemacht, durch

Einwirkung von Carbanil, $CONC_6H_5$, auf Cyanessigester

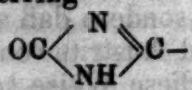
zu der Verbindung



zu gelangen, aber auch die in dieser Richtung ausgeführten Versuche führten zu keinem Resultat.

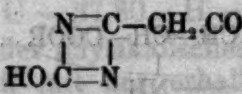
Auch Benzonitril und Acetonitril reagierten nicht mit Carbanil.

Die im vorstehenden beschriebene Methylsäure $C_5H_7N_2O_3$ und Äthylsäure $C_6H_8N_2O_3$, sowie die durch Einwirkung von Benzylalkohol auf diese Säuren erhaltene Benzylsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3$ sind also vorläufig die einzigen Vertreter dieser neuen Körperklasse, welche den Viererring



enthalten.

Eine Formel, welche für die neuen Verbindungen auch noch in Frage kommt, ist die mit der angenommenen tautomere Formel



Diese Formel würde, weil sie eine Hydroxylgruppe enthält, besser die Eisenchloridreaktion erklären als die andere Formel. Die Untersuchungen zur Entscheidung der Konstitutionsfrage der neuen Verbindungen und ihrer Derivate sollen fortgesetzt werden. Wir haben deshalb auch vorläufig von einer Benennung der Verbindungen abgesehen, da dieselbe erst nach völliger Aufklärung der Konstitution einen Zweck haben würde.

Studie über die Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Chloroform;

von

Carl Coutelle.[1])

(Mitgeteilt aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig von Max Guthzeit.)

Seit der ersten Darstellung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters durch Conrad[2]) und Guthzeit ist bisher unaufgeklärt geblieben, weshalb die Ausbeute an dieser Verbindung stets recht unbefriedigend blieb.

Bei der vielseitigen Verwendung, welche inzwischen der dem Acetessigester und Malonsäureester in mannigfacher Beziehung entsprechende Dicarboxylglutaconsäureester zu synthetischen Versuchen gefunden hat, schien es wünschenswert, dieses geschätzte Ausgangsmaterial rationeller bereiten zu können.

So ergab sich naturgemäß die Aufgabe, zunächst durch Abänderung der Versuchsbedingungen (a. a. O.) ein bessere Ausbeute gewährleistendes Verfahren aufzufinden und ferner andere ebenfalls zu jener Verbindung führende Methoden zu obengenanntem Zweck zu prüfen.

Falls hierdurch das gesteckte Ziel nicht erreicht wurde, sollte durch Aufsuchen aller Nebenprodukte und deren quantitative Bestimmung der Mechanismus der Reaktion bei dem ursprünglichen Conrad-Guthzeitschen Verfahren, so weitgehend als irgend möglich, aufzuklären versucht werden.

I. Orientierende empirische Versuche.

Nach Conrad und Guthzeit wurde die Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters ausgedrückt durch das Formelschema:

[1]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1903.

[2]) Ber. 15, 2841 (1882) u. Ann. Chem. 222, 29.

$$2C(Na_2)(COOC_2H_5)_2 + CCl_3H = 3NaCl + C(Na)(COOC_2H_5)_2-CH=C(COOC_2H_5)_2.$$

Hiernach müßten bei quantitativem Verlaufe des Vorganges in diesem Sinne aus 100 g Malonsäureester entstehen: 110 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

Nun ergaben aber vier mit aller Sorgfalt nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführte Versuche, — wobei stets 29 g Natrium, gelöst in 625 g (99,5 prozent.) Alkohol, in Reaktion gebracht wurden mit 100 g Malonsäureäthylester und 45 g Chloroform — die folgenden Resultate:

1.	52,7 g	Rohprodukt,	umkrist.	aus	350 g	Alk.	= 44,8 g	reine Verb.
2.	52,1 g	„	„	„	375 g	„	= 46,2 g	„ „
3.	52,9 g	„	„	„	450 g	„	= 45,3 g	„ „
4.	52,9 g	„	„	„	450 g	„	= 45,7 g	„ „
	im Mittel also 52,65 g						im Mittel 45,5 g	
	oder 47,9 % der Theorie						oder 41,36 % der Theorie.	

Hervorgehoben muß werden, daß bei diesen Versuchen stets die Natriumäthylatlösung vor dem Zusatz des Malonsäureesters auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann das Gesamtgemisch der Ingredienzien durch Eintauchen des mit einem weiten Rückflußkühler versehenen Rundkolbens in ein vorgehitztes Wasserbad zu kräftiger schneller Umsetzung gebracht wurde. Kurzes Aufkochen führt unter Vollendung des Prozesses neutrale Reaktion herbei.

Das Nähere über Aufarbeitung, qualitative Untersuchung und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte folgt weiter unten.

1. Ergebnisse bei abgeänderten Versuchsbedingungen.

a) Bei Leitung des Umsetzungsprozesses ohne vorherige Abkühlung des Natriumäthylats, aber sonst gleichartigem Verfahren, ergaben sich nur 37,5 % der Theorie an reiner Natriumverbindung.

b) Bei Anwendung einer doppelt so großen Menge von Natrium und Chloroform, aber sonstiger Einhaltung der Bedingungen, betrug die Ausbeute 39,8—41,7 % der Theorie.

c) Eine Darstellung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester, bei der auf 32 g Malonsäureester zunächst 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol (ohne Abkühlung!) und 6 g Chloroform,

sowie dann nochmals 2,3 g Natrium in 50 g Alkohol und 3 g Chloroform angewandt wurden, erzielte neutrale Reaktion erst nach langem Kochen. Die Ausbeute betrug hier an umkristallisierter Verbindung ca. 34 % der Theorie.

d) Bei Wiederholung des Versuches, wie unter c, aber unter Zusammenbringen einer erkalteten Natriumäthylatlösung mit Malonsäureester und Chloroform, bei nachfolgendem Erhitzen, ergab sich nur eine Ausbeute von ca. 24—29 % der Theorie.

c) Von Interesse schien auch ein Darstellungsversuch des Natriumprodukts unter Ausschluß von Alkohol.

Ein Gemisch von 400 g Benzol, 16 g Malonsäureester und 4,6 g Natriumdraht wurde 7 Stunden lang unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Es entstand eine fast völlig klare braune Lösung. Nach Zufügen von 8 g Chloroform wurde 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, das Benzol dann abdestilliert und die rückständige braune Masse mit 120 g Alkohol ausgekocht. Schließlich konnten dann 0,55 g an reinem Natriumdicarboxylglutaconsäureester isoliert werden:

0,5109 g lieferten 0,1018 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{21}O_8Na$:	Gefunden:
Na	6,54	6,46 %.

Der Erfolg dieses Versuches zeigt klar, wie bedeutungsvoll die Gegenwart von Natriumäthylat im Reaktionsgemisch für die Bildung der genannten Verbindung ist.

Bei dieser Gelegenheit sei daran erinnert, daß Oppenheim[1]) und Precht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester in Benzol „keine Spur" des in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von Natriumäthylat, entstehenden Oxyuvitinsäureesters erhielten.

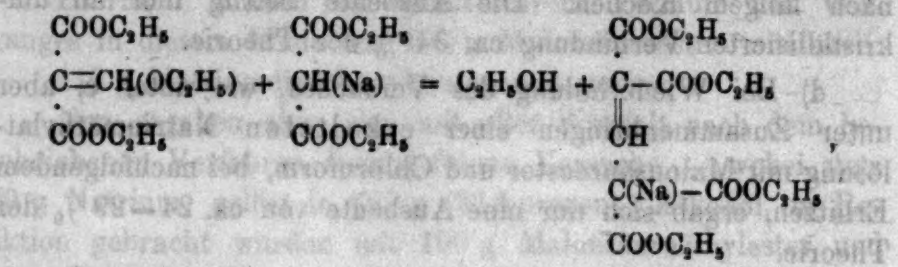
2. Kondensationsversuch von Orthoameisensäureester mit Malonsäureester.

Claisen[2]) war die Gewinnung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester sehr glatt gelungen durch Zusammenmischen

[1]) Ber. 9, 321 (1876).

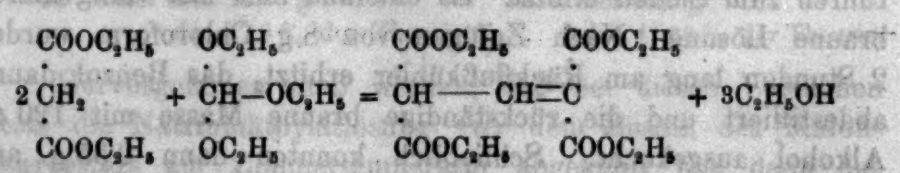
[2]) Ann. Chem. 297, 75 u. 88 (1897).

von alkoholischem Natriummalonsäureester mit der berechneten Menge Äthoxylmethylenmalonsäureester im Sinne der Formeln:



wobei jedoch die Herstellung des Äthoxymethylenesters Schwierigkeiten bereitete.

Aus diesem Grunde wurde versucht, ob es vielleicht gelänge, das folgende Reaktionsschema zu verwirklichen:



und nun zu einer guten Darstellung der gewünschten Natriumverbindung zu kommen. 32 g Malonsäureester wurden mit 20 g Orthoameisensäureester 21 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde die abgekühlte gelbe Flüssigkeit versetzt mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 40 g Alkohol und noch weitere 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine kleine Menge eines gelben Körpers abgeschieden. Sie betrug 1,1 g und war Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

0,4740 g lieferten 0,0964 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{21}O_8Na$:	Gefunden:
Na	6,54	6,46 %.

Der Versuch zeigt deutlich, daß bei der Synthese nach dem ursprünglichen Verfahren mittels Chloroform eine Kondensation mit primär gebildetem Orthoameisensäureester nicht angenommen werden darf.

Dementsprechend lieferte auch ein Versuch in den alten Verhältnissen, aber mit Zusatz von 20 g Orthoameisensäureester auf 32 g Malonester ebenfalls nur eine Ausbeute von 35 % der Theorie an Natriumverbindung.

3. Versuch einer Einwirkung von Chloroform auf Natriumdicarboxylglutaconsäureester selbst.

1 g reine Natriumverbindung wurde mit 5 g Chloroform eine Stunde lang am Rücklaufkühler erhitzt. Da augenscheinlich keine Einwirkung erfolgte, wurde nach Zusatz von 10 g Alkohol noch weitere 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten kristallisierten gelbe Kristallmassen aus, die sowohl der Menge, als auch dem Natriumgehalt nach (gef. 6,47 % Na) die vollständige Unveränderlichkeit der Verbindung gegenüber Chloroform ergaben.

II. Qualitative Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Da nach den oben geschilderten Untersuchungen eine bessere Darstellungsmethode für Natriumdicarboxylglutaconsäureester, als die von M. Conrad und Guthzeit (a. a. O.) beschriebene nicht auffindbar war, so richteten sich nun alle Bestrebungen darauf, den sich dort vollziehenden Umsetzungsprozeß zu erforschen und die Frage nach dem Verbleib der nicht zur Bildung der Natriumverbindung verbrauchten Ingregredienzienmengen möglichst genau zu beantworten.

Die Untersuchung erstreckte sich erstens auf das von der alkoholischen Lösung in der Hitze abfiltrierte Salzgemisch und zweitens auf die nach Auskristallisieren des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters hinterbleibende tiefrote, als Mutterlauge bezeichnete Flüssigkeit.

1. Untersuchung des Salzgemisches.

Gemäß der zur Reaktion gebrachten Stoffe: Malonsäureester, Natrium, Alkohol und Chloroform hatte man in dem Salzgemisch vornehmlich: Chlornatrium, Natriummalonat und eventuell auch Natriumformiat zu vermuten. Entstand dieses letztere, so mußte ihm eine Bildung von Orthoameisensäureester vorausgehen und dann auch nach Hullemann[1]) — entsprechend den folgenden Gleichungen — Kohlenoxyd auftreten:

$$CHCl_3 + NaOC_2H_5 = CHCl_2(OC_2H_5) + NaCl$$

und $CHCl_2(OC_2H_5) + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,NaCl + (C_2H_5)_2O + CO + C_2H_5OH.$

[1]) Recueil 8, 388, 389 (1889).

Tatsächlich gelang es auch, unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln: Durchleiten von Wasserstoff während der Reaktion und bei Vorlage von Waschflaschen, die mit einer nach Berthelots[1]) Angaben bereiteten Kupferchlorürlösung gefüllt waren, einwandsfrei Kohlenoxyd nachzuweisen.

Die im Soxlethschen Apparat mit Alkohol völlig extrahierte Salzmasse war rein weiß und wurde, nach dem Trocknen bei 100°, einerseits zur Natrium- und andererseits zur Chlorbestimmung benutzt.

1. 0,1106 g Salz gaben 0,1252 g Na_2SO_4.
2. 0,1311 g gaben 0,1476 g Na_2SO_4.
3. 0,1018 g gaben 0,1806 g AgCl.
4. 0,1029 g gaben 0,1825 g AgCl.

Demnach gefunden:

1. 36,71 % Na
2. 36,51 % Na
} im Mittel: 36,61 % Na.

3. 43,83 % Cl
4. 43,82 % Cl
} im Mittel: 43,83 % Cl.

43,83 g Chlor verlangen 28,50 g Natrium zur Bindung. Mithin bleibt in 100 g Gemisch für andere Salze: 36,61—28,50 = 8,11 g Na. Nimmt man an, die nach Abzug der in 100 g Gemisch enthaltenen 72,33 g Chlornatrium verbleibenden 27,63 g bestänben aus Natriummalonat, so müßten darin enthalten sein 8,61 g Natrium, was mit der oben gefundenen Menge von 8,11 g gut übereinstimmt.

Der exakte Beweis für das Vorliegen von Natriummalonat wurde in doppelter Weise geführt.

100 g des Salzgemisches wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und drei Tage lang im Hagemannschen Apparat mit Äther extrahiert. Aus dem Äther hinterblieben Kristallmassen, die im Vakuum getrocknet 18,3 g wogen. Theoretisch hätten aus 100 g Salz — bei einem Malonatgehalt von 27,67 % — erhalten werden sollen: 19,44 g. Die Kristalle schmolzen, nach Reinigung durch Fällen ihrer Ätherlösung mittels Petroläther, bei 133° bis 133,5°. Die Säure zersetzte sich beim Erhitzen in Essigsäure und Kohlensäure und gab die für Malonsäure charak-

[1]) Ann. Chim. 23, 32 (1901).

teristische Kleemannsche[1]) Reaktion. Die ausgeätherte Flüssigkeit enthielt keine organische Substanz mehr.

Zur weiteren Bestätigung wurden 10 g des obigen Salzes mit einer konzentrierten Lösung von 5 g Baryumchlorid versetzt. Das ausgefällte voluminöse Baryumsalz wurde aus viel heißem Wasser umkristallisiert und gab den erwarteten Metallgehalt:

I. 0,1402 g, bei 100° genau getrocknet, lieferten 0,1281 g $BaSO_4$.
II. 0,1831 g, bei 100° genau getrocknet, lieferten 0,1676 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + 1H_2O$:	Gefunden: I.	II.
Ba	53,37	53,7	53,87 %.

Der für obige Formel etwas zu hohe Metallgehalt erklärte sich nach Sonderversuchen, über die weiter unten berichtet wird, indem die richtige Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Baryummalonats eigentlich ist:

$$6\,CH_2(COO)_2Ba + 5\,H_2O = 54\,\%\ Ba.$$

Etwa vorhandenes Natriumformiat war in dem zum Extrahieren verwendeten Alkohol zu suchen. Nach seinem Verdunsten hinterblieb ein bräunliches Salz, welches in 100 g enthielt 35,98 g Natrium. Davon waren 26,9 g an Chlor gebunden. Nach Abzug von 68,28 g Chlornatrium blieben daher noch 31,72 g andere Salze, für die 9,08 g Natrium zur Verfügung stehen, während sich für reines Natriumformiat berechnet 10,74 g Natrium. Die Anwesenheit von Ameisensäure wurde ferner durch die starke Reduktionswirkung, die das Salz schon in der Kälte auf Silbernitrat ausübte, sehr wahrscheinlich gemacht. Bei der geringen Substanzmenge konnte sie exakter hier nicht nachgewiesen werden.

Die Hauptmenge an, in Alkohol ziemlich löslichem Natriumformiat war natürlich in der Mutterlauge zu suchen.

2. Untersuchung der Mutterlauge.

Gestützt auf die Erfahrungen zahlreicher Vorversuche, ergab sich als zweckentsprechendster Weg der Untersuchung der folgende.

Die Mutterlauge wurde zunächst im Vakuum bei ca. 25°

[1]) Ber. 19, 2030 (1886).

von Alkohol befreit. Die im Destillationsgefäß hinterbliebene rotbraune Schmiere extrahierte man in einem sog. Katzschen Ätherextraktionsapparat möglichst vollständig mit Petroläther (Auszug A). Der so von Malonsäureester befreite Rückstand wurde nun mit ganz wasserfreiem Aceton (Auszug B) digeriert, von welchem neben den letzten Anteilen Natriumdicarboxylglutaconsäureester noch eine andere tief braunrot gefärbte Natriumverbindung aufgenommen wurde. Die Trennung dieser beiden Produkte gelang dann weiter durch Behandlung des, nach dem Abblasen des Acetons im trockenen Luftstrom bei gelinder Temperatur, gebliebenen Rückstandes mit Chloroform (Auszug C). Von dem ganz ungelöst gelassenen Natriumdicarboxylglutaconsäureester wurde abfiltriert und hinterblieb aus dem Chloroform eine in völlig trockenem Zustand harzähnliche rote Masse von sehr hygroskopischer Beschaffenheit.

Die Untersuchung des (s. oben) abdestillierten Alkohols auf Nebenprodukte ergab nur etwas Malonsäureester.

Im Petrolätherauszug (s. o. B) konnten nachgewiesen werden: Malonsäureester und Isobutanhexacarbonsäureester.

Nach Abdestillieren des Petroläthers aus dem Wasserbade wurde der Rückstand auf dem Ölbade im Vakuum erhitzt: zwischen 95°—100° ging eine wesentliche Menge über, während ein dickflüssiges braunes Öl, selbst bei Steigerung der Temperatur bis auf 200°, zurückblieb.

Das Destillat siedete unter gewöhnlichem Druck zwischen 195°—200°, zeigte also den Kochpunkt des Malonsäureesters (198°) und erwies sich auch als solcher bei der Verseifung mit Baryumhydroxyd durch die Entstehung eines schwerlöslichen Salzes, aus dem glatt bei Zersetzung mit Schwefelsäure Malonsäure (Schmelzp. 132°) erhalten werden konnte.

Eine Prüfung auf Ameisensäure im Baryumhydratfiltrat blieb ohne Erfolg. Die Erkennung des bis dahin noch nicht beobachteten Nebenprodukts, des Isobutanhexacarbonsäuresters, gelang auf folgende Weise.

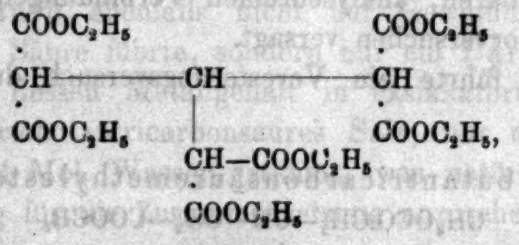
Nachdem ein Versuch gezeigt hatte, daß das braune Öl beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdruck zwar bei 280° bis 300° destillierte, aber nur unter Zersetzung, wurde eine Fraktionierung im Vakuum probiert. Hierbei gingen (unter

18—20 mm) von 10 g Öl zwischen 220°—250° über ca. 8 g. Dieses hellgelbe Destillat war chlor- und stickstofffrei, und bei Wiederholung der Operation destillierte die Hauptmenge (unter 13 mm Druck) bei 235°. Das dickflüssige gelbe Öl von eigentümlich zwiebelähnlichem Geruch wurde verbrannt. Es gaben

1. 0,2221 g (einmal destilliert) 0,1377 g H_2O und 0,4375 g CO_2.
2. 0,2518 g (zweimal destilliert) 0,1517 g H_2O und 0,5005 g CO_2.

	Berechnet für Isobutan-hexacarbonsäureester:	Gefunden: 1.	2.
C_{22}	53,84	53,72	54,19 %
H_{34}	7,00	6,95	6,99 „
O_{12}	—	—	— .

Die Konstitution dieser Verbindung, als eines Methantrimalonsäureesters,



dessen Entstehung sich leicht durch das Formelschema:

$$3\,CHNa(COOC_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3\,NaCl + CH(CH[COOC_2H_5]_2)_3$$

veranschaulichen läßt, darf wohl durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen als bewiesen gelten.

Zunächst zeigt das Öl folgende Eigenschaften:

Eine Probe, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung versetzt, färbte sich — auffallenderweise — dunkelrot.

Eine andere Probe, übergossen mit 6 prozent. Natriumcarbonatlösung, entfärbte verdünntes Kaliumpermanganat sofort. Aus diesem Verhalten darf aber noch nicht endgültig auf das Vorliegen einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung geschlossen werden, da Malonsäureester selbst und auch manche seiner Derivate mit gleichen Kohlenstoffbindungsverhältnissen diese Erscheinung zeigen.

Für das Vorliegen einer gesättigten Verbindung spricht die Einwirkung einer Schwefelkohlenstoff-Bromlösung.

Beim Zutropfenlassen einer solchen, etwa 10 prozent. Lösung zu einer mit Schwefelkohlenstoff gemischten Probe

verschwindet das Brom allerdings sofort, doch entwickelt sich sehr bald auch Bromwasserstoff.

Wichtigen Aufschluß über die Natur der Verbindung ergaben die hydrolytischen Zersetzungen.

30 g Öl wurden mit 100 ccm 10prozent. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, deren Bildung erst nach etwa 60stündigem Erhitzen nahezu aufhörte. Die klare Lösung wurde nun im Katzschen Extraktionsapparat erschöpfend ausgeäthert. Dann wurde die Kohlensäureabspaltung vollendet durch zweistündiges Erhitzen des Ätherrückstandes im Ölbade bei 130°—140°. Es hinterblieb ein zähes braungrünes Harz (etwa 11 g). Alle Versuche, hieraus durch Vermittelung von Salzen und deren Zersetzung oder durch Destillation der Säure zu faßbaren, analysenreinen Verbindungen zu kommen, hatten bei Vorversuchen versagt.

Endlich führte ein Veresterungsversuch durch Bildung eines, als

Isobutantricarbonsäuremethylesters,

$$CH_3OCO.CH_2-CH(CH_2-COOCH_3)-CH_2-COOCH_3,$$

zu betrachtenden Produkts, zum gewünschten Ziele.

Die als Rohprodukt erhaltenen 11 g Säure wurden in Methylalkohol, welcher über Calciumoxyd destilliert war, gelöst und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde das Gemisch 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Methylalkohols goß man den Rückstand in Wasser und sättigte mit Natriumbicarbonat. Die ausgeschiedene Esterschicht wurde in Äther aufgenommen, nach dessen Verdunsten ein braunes Öl hinterblieb, welches auch bei Abkühlung auf — 20° nicht erstarrte. Unter 23 mm Druck erhitzt, ging die Hauptmenge (3 g) zwischen 180°—185° als farbloses Liquidum über.

1. 0,2104 g lieferten 0,1303 g H_2O und 0,3990 g CO_2.
2. 0,2115 g lieferten 0,1311 g H_2O und 0,4015 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{10}	51,69	51,72	51,77 %
H_{16}	6,96	6,94	6,95 „
O_6	—	—	— „.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode bestätigte die Bruttoformel: $C_{10}H_{16}O_6$ = 232,16.

L Gewicht des Lösungsmittels 31,0894 g.

		I.	II.	III.
δ	Gewicht der angewandten Substanz	0,5153 g	1,0711 g	1,5442 g
Δ	Gefrierpunktserniedrigung	0,381°	0,770°	1,101°.

Daraus folgt nach der Formel

$$M = C.\frac{\delta}{L\,\Delta}.$$

	I.	II.	III.
M	218	224	226.

Kurz erwähnt mag werden, daß ein Verseifungsversuch des Isobutanhexacarbonsäureesters mittels konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls nicht zur Gewinnung einer kristallinischen Säure führte, sondern nur ein Baryumsalz isolieren ließ, dessen Metallgehalt in exsikkatortrocknem Zustande für isobutantricarbonsaures Salz, nur unter der Annahme von 4 Mol. Wasser, stimmt, was natürlich als wenig beweiskräftig für die Zusammensetzung anzusehen ist.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3 + 4H_2O$:	Gefunden:
Ba	48,02	48,02 %.

Bei 150° getrocknet, betrug der Baryumgehalt: 48,45 %.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_{12}Ba_3 + 3H_2O$ = 49,07 %.

Eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge führte zu einem roten Öl, aus dem nur wenige Nädelchen vom Schmelzp. 129° zu erhalten waren.

Besseren Aufschluß für die berechtigte Annahme der Isobutanhexacarbonsäureester-Formel ergab sich aus dem Resultat der hydrolytischen Zersetzung durch Baryumhydroxyd, bei der es gelang als Endprodukte Malonsäure und Ameisensäure nachzuweisen.

50 g Öl wurden mit 500 g Wasser und 110 g Baryumhydroxyd am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 20stündiger Behandlung wurde von ausgeschiedenem Salz abfiltriert. Das Filtrat, durch Sättigen mit Kohlensäure vom Baryumhydrat-Überschuß befreit, wurde nach dem Ansäuern

mit Salzsäure im Katzschen Apparat ausgeäthert. Dann wurde die gesamte Menge des Äthers mit Wasser und Bleioxyd geschüttelt, bis der Äther nicht mehr sauer reagierte. Der Äther wurde durch Abdestillieren auf dem Wasserbade, das Wasser durch Verdunstenlassen im Vakuumexsikkator entfernt. Das staubfein zerriebene Bleisalz brachte man in einen Fraktionskolben, der in ein auf 108° erwärmtes Kochsalzbad tauchte und dessen Ablaufrohr, senkrecht nach unten gebogen, bis auf den Boden eines zweiten, in Eiswasser stehenden Kolbens reichte. Nach längerem Durchleiten von Schwefelwasserstoff, unter stetem Schütteln des Kolbens, waren einige Tropfen Flüssigkeit in die eisgekühlte Vorlage überdestilliert. Das mit Wasser verdünnte Destillat wurde durch Kochen am Rückflußkühler, unter Durchleiten von Kohlensäure, vom Schwefelwasserstoff befreit. Die filtrierte Lösung reduzierte nun deutlich ammoniakalische Silbernitratlösung. Eine Probe mit Quecksilberoxyd geschüttelt, filtriert und erwärmt, schied einen grauen, aus Quecksilberkügelchen bestehenden Niederschlag ab.

Durch alle diese Erscheinungen, die sich noch deutlicher ergaben, als bei einer wiederholten Verseifung von 30 g Öl die erhaltene wäßrige Lösung mit überschüssiger Phosphorsäure im Wasserdampfstrom erhitzt und das gewonnene Destillat in gleicher Weise geprüft wurde, ist demnach Ameisensäure zweifellos nachgewiesen.

Das unlösliche Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die dabei resultierende gelbbraune feste Masse wurde mit Ligroin und Aceton gekocht. Die abgehobene Flüssigkeitsschicht schied allmählich farblose Nädelchen ab, die bei 131,5°—132,5° schmolzen. Die Kleemannsche Reaktion und der Zerfall in Kohlensäure und Essigsäure beim Erhitzen einer Probe kennzeichneten sie deutlich als Malonsäure.

Aus dem nach Behandeln mit Ligroïn-Aceton hinterbliebenen teigartigen Rückstande gelang es durch fortgesetzte Behandlung mit Äther und Petroläther eine hellbräunliche, auch in reinem Äther nur schwer lösliche Substanz zu isolieren. Sie gab mit Kupferacetat ein blaugrünliches Kupfersalz — was Malonsäure nicht tut — sublimierte zum Teil ohne

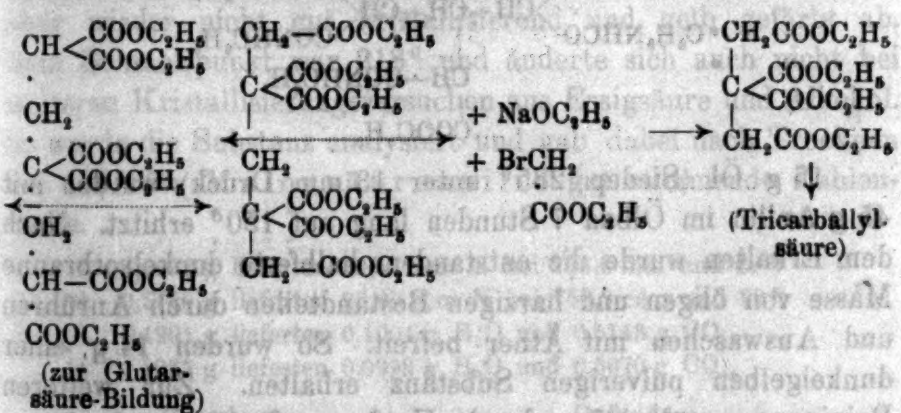
Kohlensäureabspaltung und schmolz noch nicht bei 185°. Leider war es wegen der stets nur so äußerst geringen Ausbeute an diesem Produkt nicht möglich, es näher zu charakterisieren.

Die Entstehung der Malonsäure unter den beschriebenen Verseifungsverhältnissen ist auch dem Einwand gegenüber sichergestellt worden, daß sich vielleicht schon — vor dieser Behandlung — Malonsäureester in dem zur Reaktion gebrachten Öl befunden habe: beim Destillieren (unter gewöhnlichem Druck) ging vor 280° nichts über. Das dann übergehende Destillat lieferte, als Hauptverseifungsprodukt, Malonsäure.

Dieser also tatsächlich eingetretene Spaltungsvorgang ist zwar für eine Verbindung mit gesättigter Kohlenstoffkette ungewöhnlich, entbehrt aber nicht der Analogie.

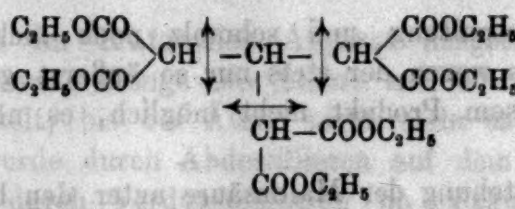
So erhielten Bottomley[1]) und Perkin jun. aus ω_2-β_2-ω_2'-Pentanhexacarbonsäureester durch Einwirkung von Barytwasser als Spaltungsprodukt Glutarsäure.

Ferner läßt sich die Bildung des von Engelmann[2]) aus Monobromessigsäureester und Dicarboxylglutarsäureester, bei Gegenwart von Natriumäthylat, nachgewiesenen Isallylentetracarbonsäureesters und der daraus dargestellten Tricarballylsäure nur durch die Annahme einer erfolgten Sprengung der betreffenden Kohlenstoffkette erklären:



An diese Vorgänge schließt sich dann ungezwungen die neue beobachtete Spaltung:

[1]) Chem. Soc. 1900, I, 300.
[2]) Guthzeit u. Engelmann, dies. Journ. [2] 66, 120 (1902).



unter Bildung von Malonsäure und Ameisensäure.

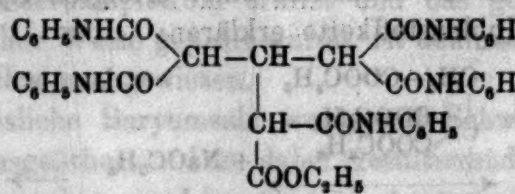
Zu erwarten wäre ja wohl auch die Entstehung von Glutarsäure gewesen, doch konnte dieselbe unter den Produkten, deren Isolierung allerdings recht große Schwierigkeiten bot, bisher nicht gefunden werden.

Einwirkung von Anilin auf den Isobutanhexacarbonsäureester.

Der Verlauf dieses Versuches gestaltete sich ebenfalls interessant, denn er kann nicht anders gedeutet werden, als daß einerseits unter Entstehung von Malonanilid auch eine Zerreißung der Kohlenstoffkette und andererseits aber eine normale Anilidbildung, wenngleich, eigentümlicherweise, die eines Pentaanilidoesters stattgefunden haben muß.

Über das

Pentaanilid des Isobutanhexacarbonsäureesters,



15 g Öl (Siedep. 235° unter 13 mm Druck) wurden mit 45 g Anilin im Ölbad 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die entstandene halbfeste dunkelrotbraune Masse von öligen und harzigen Bestandteilen durch Anrühren und Auswaschen mit Äther befreit. So wurden 14 g einer dunkelgelben pulverigen Substanz erhalten. Zur weiteren Reinigung wurden 7 g durch Kochen mit 500 g absolutem Alkohol in Lösung gebracht. Beim Stehen über Nacht hatte sich ca. 1 g einer schleimigen gelbbräunlichen Masse ausgeschieden, die, bei 100° getrocknet, den Schmelzp. 246° bis 247° zeigte. Das Filtrat hiervon, in viel Wasser gegossen,

ließ 5 g einer hellgelben Substanz vom Schmelzp. 216°—218° ausfallen.

Auf diese Weise wurden etwa 40 g Öl verarbeitet.

Das hochschmelzende Anilid, nochmals aus viel Alkohol umkristallisiert, war unverändert geblieben (Schmelzp. 245°) und wurde daher analysiert.

1. 0,2084 g lieferten 17,81 ccm N bei 759 mm und 23°.
2. 0,1694 g lieferten 14,82 ccm N bei 758,6 mm und 24,5°.
3. 0,2144 g lieferten 0,1071 g H_2O und 0,5474 g CO_2.
4. 0,1315 g lieferten 0,0674 g H_2O und 0,3347 g CO_2.

	Berechnet für das Pentaanilid:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C_{41}	69,46	—	—	69,63	69,42	%
H_{39}	5,43	—	—	5,60	5,75	„
N_5	9,68	9,61	9,76	—	—	„
O_7	—	—	—	—	—	„.

Da diese Verbindung in größerer Menge nicht gewonnen werden konnte, so war es auch nicht möglich, mehr Beweise für die aufgestellte Konstitutionsformel beizubringen.

Das niedriger schmelzende Anilid bildete das Hauptprodukt. Seine Charakterisierung gelang auf folgende Weise. Zunächst wurde es aus viel heißem Benzol (wobei 2 g etwa 300 ccm Benzol brauchten) umgelöst. Aus der durch Abdestillieren konzentrierten Lösung schied es sich allmählich, aber wieder nicht gut kristallisierend und gelb gefärbt ab. Sein Schmelzpunkt war 218° und änderte sich auch nicht bei weiteren Kristallisierungsversuchen aus Essigsäure und Alkohol. So wurde die Substanz analysiert und gab dabei nach Trocknen bei 100° für Malonsäureanilid gut stimmende Zahlenwerte.

1. 0,2072 g lieferten 20,53 ccm N bei 756,6 mm und 23°.
2. 0,2129 g lieferten 20,65 ccm N bei 756,8 ccm und 22°.
3. 0,1991 g lieferten 0,1004 g H_2O und 0,5143 g CO_2.
4. 0,1965 g liefesten 0,0998 g H_2O und 0,5070 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C_{15}	70,80	—	—	70,45	70,35	%
H_{14}	5,56	—	—	5,65	5,69	„
N_2	11,05	11,12	10,94	—	—	„
O_3	—	—	—	—	—	„.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Eisessig bestätigte die Malonanilid-Formel: $M = 254{,}22$.

L 16,7359 g.

	I.	II.	III.
δ	0,3759 g	0,5389 g	0,6781 g
Δ	0,245°	0,316°	0,428°.

Woraus folgt:

$M =$	232°	258°	240°.

Reines Malonanilid kristallisiert, den Literaturangaben nach, aus Benzol in Nadeln, ist eigentlich rein weiß und schmilzt bei 222°—223°; im vorliegenden Falle müssen also wohl diese Eigenschaften durch ganz geringe, hartnäckig festgehaltene Verunreinigungen beeinflußt worden sein.

Untersuchung des nach dem Extrahieren mit Aceton (Auszug C) zurückgebliebenen Salzgemisches.

In diesem mußte sich neben Chlornatrium und Natriummalonat auch Natriumformiat finden, event. noch Natriumglutaconat.

Um für die beabsichtigte Bestimmung der Mengenverhältnisse dieser Produkte zuverlässigen Anhalt zu gewinnen, wurden zunächst einige Vorstudien über die Empfindlichkeit des Nachweises von Ameisensäure durch Ausäthern der in Freiheit gesetzten Säure und Schütteln des Äthers mit Wasser und Quecksilberoxyd, speziell bei Gegenwart der oben genannten Säuren, angestellt.

Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden.

1. Eine Lösung von 0,1 g Natriumformiat in 20 ccm, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde dreimal mit je 7 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Versetzen des Äthers mit 5 ccm Wasser und etwas Quecksilberoxyd schied die abfiltrierte Lösung beim Erwärmen im Wasserbad einen deutlichen grauen (mikroskopisch im reflektierten Licht betrachtet) aus Quecksilberkügelchen bestehenden Niederschlag ab.

2. Malonsaures Natrium liefert, auf gleiche Weise behandelt, einen Niederschlag von hellgelblicher Farbe.

3. 0,1 g Glutaconsäure in 5 ccm Wasser gelöst, gibt mit Quecksilberoxyd auch nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad keine Spur Fällung.

4. Natriumdicarboxylglutaconsäureester, sowie die noch zu besprechende rote Natriumverbindung lieferten bei dieser Behandlungsweise ebenfalls gar keine Niederschläge.

5. In einem Gemisch von 0,1 g Baryumformiat und 0,2 g Natriummalonat läßt sich die Ameisensäure durch vorhandene Quecksilberkügelchen in dem gleichzeitig entstehenden weißen Niederschlag noch sicher erkennen.

Auf Grund dieser Erfahrungen ließ sich nun bei der Untersuchung des fraglichen Salzgemisches sicher die Anwesenheit von Formiat konstatieren. Daneben konnte, nach Zersetzen mit Schwefelsäure, Ausäthern und Behandeln mit Baryumhydroxyd, Bildung des sehr schwer löslichen Baryummalonates erzielt werden. Sein Metallgehalt war der erwartete.

0,3184 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2930 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + {}^5/_6$ [1]) H_2O:	Gefunden:
Ba	54,00	54,16 %.

Überdies schmolz die aus dem Salz isolierte Säure bei 132° und zeigte Zerfall in Kohlensäure und Essigsäure.

Außer Malon- und Ameisensäure wurde in dem Salzgemisch nur noch ein geringer Chlorgehalt nachgewiesen.

Untersuchung der aus der Chloroformlösung (s. o. Auszug D) gewonnenen roten Natriumverbindung.

Die Behandlung mit Chloroform gestattete, wie schon erwähnt, die Abtrennung des in diesem Mittel praktisch-unlöslichen Natriumdicarboxylglutaconsäureesters von einer, mit intensiver Rotfärbung in den meisten Lösungsmitteln löslichen Natriumverbindung. Vermöge dieser Färbeeigenschaft hatte es zunächst den Anschein, als wenn bei dem hier studierten Reaktionsprozeß sich stets eine große Menge dieser Verbindung bildete, allein das ist durchaus nicht der Fall.

Ein großer Aufwand an Zeit und Mühe wurde auf die Herausarbeitung dieses Produkts verwendet, trotzdem gelang

[1]) Erklärung dazu siehe weiter unten.

es nicht, seine chemische Natur aufzuklären. Der Grund davon ist wesentlich darin zu suchen, daß es sich eben doch nur in verhältnismäßig sehr geringer Menge bildet und außerdem zweifellos noch sehr zersetzlicher Art ist.

Im Laufe der Zeit waren bedeutende Mengen von solchen roten Mutterlaugenölen, herrührend von den vielen Darstellungen des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters im hiesigen Laboratorium, aufgesammelt. Die Hoffnung, aus diesen Rückständen das rote Natriumsalz rein darstellen zu können, wurde aber arg enttäuscht, denn es zeigte sich bald, daß bei den aufbewahrten Lösungen weitgehende Veränderungen (Oxydations- oder Verseifungsprozesse usw.) gegenüber den frisch gewonnenen eingetreten waren.

Bei dem hierdurch sehr geschmälerten Untersuchungsmaterial kann nun unter Hinweis auf die nachstehenden, wegen ihrer ziemlich zweifelhaften Resultate nur ganz kurz beschriebenen Versuche mit aller Reserve gesagt werden, daß in der roten Natriumverbindung möglicherweise ein Derivat des Isobutanhexacarbonsäureesters vorliege.

So gaben einige Natriumbestimmungen von Präparaten verschiedener Versuche die folgenden Resultate:

	Gefunden wurde:			
	I.	II.	III.	IV.
Na	5,84	5,84	5,69	5,83 %,

während sich berechnet für

Mononatriumisobutanhexacarbensäureester	4,50 %
Dinatriumisobutanhexacarbonsäureester	8,60 „
Natriumdicarboxylglutaconsäureester	6,54 „.

Zur Analyse IV wurde ein unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser hergestelltes Präparat benutzt.

Erwähnenswert ist, daß das aus alten Mutterlaugen isolierte Präparat in trockenem Chloroform fast zerfließlich ist, während die durch sofortiges Aufarbeiten der Mutterlauge gewonnene heller gefärbte Masse darin sehr schwer löslich ist. Die Trennung vom Natriumdicarboxylglutaconsäureester gelingt dann durch Ausziehen des Acetonrückstandes mit wenig kaltem Alkohol und Behandeln der aus dieser Lösung hinterbleibenden, gut getrockneten Masse mit Chloroform.

2 g des roten Öles, die Gesamtmenge, welche bei Verarbeitung von 32 g Malonsäureester aus der bei vorsichtigem Ausschluß von Feuchtigkeit hergestellten Natriumverbindung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen wurde, lieferten unter 20 mm Druck 0,3 g eines zwischen 200°—250° übergehenden Destillates. Dieses erinnerte durch seinen zwiebelartigen Geruch an den Isobutanhexacarbonsäureester, und gab bei der Analyse Zahlenwerte, die der Theorie dieser Verbindung nicht zu fern liegen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	53,84	55,42 %
H	7,00	6,50 „ .

Unter den obwaltenden Umständen muß es der Zukunft vorbehalten bleiben, hier mehr Klarheit zu schaffen.

III. Aufsuchung und Prüfung von Methoden zur quantitativen Bestimmung der qualitativ aufgefundenen Reaktionsprodukte.

1. Bestimmung der Ameisensäure.

a) Bei Abwesenheit anderer Körper.

Für die Bestimmung der Ameisensäure kam in erster Linie die von Lieben[1]) weiter ausgearbeitete Methode von Scala[2]) in Betracht. Da aber Lieben unter den sechs angeführten Versuchen nur zwei aufzuweisen hat, die einigermaßen zufriedenstellende Resultate gaben, so erschien eine Nachprüfung der Methode angezeigt. Als Material diente bei den meisten Versuchen Baryumformiat, dessen Reinheit durch eine Baryumbestimmung kontrolliert wurde. Gefunden für das bei 100° getrocknete Salz: 60,35 % Ba, Theorie 60,42 %. Bei den Versuchen mit freier Säure wurde Ameisensäure „Kahlbaum“ verwandt.

Die Versuche mit Baryumformiat wurden in der Weise angestellt, daß die Lösung des Salzes, mit der angegebenen Menge Quecksilberchlorid versetzt, 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt wurde. Es zeigte sich, daß nach Ablauf dieser

[1]) Wien. Monatshefte XIV, 758 (1893).
[2]) Gazz. XX, 393 (1890).

	Menge des angewandten Baryumformiates g	gelöst in Wasser ccm	Menge des zugefügten $HgCl_2$ g	d. i. Vielfaches der theoretischen Menge	Gehalt der Lösung an $HgCl_2$ %	Gehalt der Lösung an HCOOH %	Menge des gefundenen Hg_2Cl_2 g	Menge des theoretisch zu erwartenden Hg_2Cl_2 g	Mithin mehr oder weniger gefunden Hg_2Cl_2 g	Aus der gefundenen Menge Hg_2Cl_2 ber. HCOOH: g	Angewandt HCOOH	Fehler auf HCOOH berechnet g	Fehler auf HCOOH berechnet %
I	0,2497	100	6,0	5	6	0,1	1,0438	1,0354	+0,0084	0,1019	0,1011	+0,0008	+ 0,80
II	0,2510	100	6,0	5	6	0,1	1,0457	1,0408	+0,0049	0,1021	0,1016	+0,0005	+ 0,47
III	0,2504	100	6,0	5	6	0,1	1,0425	1,0385	+0,0040	0,1018	0,1013	+0,0005	+ 0,50
IV	0,2522	100	6,0	5	6	0,1	1,0511	1,0458	+0,0053	0,1026	0,1021	+0,0005	+ 0,50
V	0,2534	100	6,0	5	6	0,1	1,0581	1,0507	+0,0074	0,1033	0,1026	+0,0007	+ 0,68
VI	0,2516	100	4,8	4	4,8	0,1	1,0423	1,0433	−0,0010	0,1017	0,1018	−0,0001	− 0,10
VII	0,2493	100	4,8	4	4,8	0,1	1,0342	1,0337	+0,0005	0,1009	0,1009	±0,0000	± 0,00
VIII	0,2503	400	4,8	4	1,2	0,025	1,0310	1,0380	−0,0070	0,1006	0,1013	−0,0007	− 0,69
IX	0,2501	400	19,2	16	4,8	0,025	1,0379	1,0370	+0,0009	0,1013	0,1012	+0,0001	+ 0,12
X	Versuche	86,4	4,15	3,45	4,8	0,12	1,0418	1,0437	−0,0019	0,1017	0,1019	−0,0002	− 0,19
XI	mit freier	123,5	5,93	8,14	4,8	0,05	0,6347	0,6331	+0,0016	0,06195	0,06176	+0,00016	+ 0,26
XII [1]	Ameisen-	30,5	1,5	1,28	4,8	0,36	0,9441	1,1116	−0,1675	0,0921	0,1085	−0,0164	−15,09
XIII	säure	205	9,84	16,8	4,8	0,024	0,5094	0,5077	+0,0017	0,0497	0,0496	+0,0001	+ 0,20
XIV	0,3300	100	4,8	3,05	4,8	0,13	1,3621	1,3683	−0,0062	0,1330	0,1336	−0,0006	− 0,45
XV [1]	0,5008	100	4,8	2,01	4,8	0,20	2,0124	2,0765	−0,0641	0,1964	0,2027	−0,0063	− 3,11

[1]) Bei Versuch XII und XV war nach 12stündigem Kochen das Ende der Reaktion noch nicht erreicht.

Zeit die Reaktion sicher vollendet ist, daß man also dann nicht nötig hat, das Filtrat vom Quecksilberchlorürniederschlag nochmals zu erhitzen, wie dies nach Lieben bei nur 6—8stündigem Erhitzen nötig ist.

Die Versuche mit freier Ameisensäure wurden in der Weise angestellt, daß eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimetern einer ca. 0,2prozent. Lösung mit titrierter Baryumhydratlösung neutralisiert wurde, wodurch zugleich der Gehalt an Ameisensäure ermittelt wurde. Die weitere Ausführung geschah dann wie in den vorhergehenden Versuchen.

Aus den Versuchen XII, XIV und XV geht deutlich hervor, daß man — wie Lieben auch hervorhebt — mit der Quecksilberchloridmenge den 4fachen, jederfalls nicht den $3^1/_2$fachen (Versuch X) theoretischen Wert unterschreiten darf. Jedoch ist damit nur eine untere Grenze gezogen. Ausschlaggebend für das Gelingen der Bestimmung ist, abgesehen von dieser Grenze, nicht die absolute Menge, sondern die Konzentration des Quecksilberchlorids (Versuch VIII, IX, X, XI und XIII). Die Konzentration der Ameisensäure kann — jedenfalls innerhalb der Grenzen 0,025 % und 0,1 % — beliebig sein. Wendet man — verleitet durch Liebens Angabe: „mindestens den 4fachen Überschuß" — die 5fache theoretische Menge an, so fallen die Resultate durchweg etwas zu hoch aus. Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei einer Konzentration des Quecksilberchlorids von 4,8 % und der Ameisensäure von 0,1 %. Bei Einhaltung dieser Bedingungen ist diese Bestimmungsweise hinsichtlich ihrer Genauigkeit den schärfsten anorganisch-analytischen Arbeitsmethoden ebenbürtig (Versuche VI und VII).

Eine andere Methode der Bestimmung von Ameisensäure ist von Leys[1]) angegeben worden. Es wurde zunächst untersucht, ob die für freie Säure aufgestellte Methode auch für die Bestimmung von ameisensauren Salzen verwendbar wäre. Die Versuche wurden genau nach den Angaben von Leys angestellt mit der einzigen Änderung, daß die Gesamtmenge des Merkuroacetats in das Chlorid verwandelt wurde, um einen Teilungsfehler zu vermeiden.

[1]) Bull. (III.) 19, 472 (1878).

Drei mit je ca. 0,25 g Baryumformiat ausgeführte Versuche lieferten ziemlich übereinstimmend einen Fehlbetrag von 4 %. Zwei unter zwei- bezw. vierstündigem Digerieren der Merkuroacetatlösung mit dem Baryumformiat ausgeführte Versuche führten zu Werten, die um ca. 5 % zu niedrig waren. Da dies Resultat etwas auffallend erschien, wurden mit der zur Nachprüfung der Liebenschen Methode verwandten Ameisensäurelösung die Versuche von Leys teils mit, teils ohne Gegenwart von Essigsäure wiederholt. Die Ameisensäurelösung wurde unmittelbar vor den Versuchen nochmals sorgfältig titriert. In vier Versuchen — 0,05 g bis 0,1 g Ameisensäure — wurden Fehlbeträge von 4,12 %, 4,85 %, 6,13 %, 9,39 % erhalten. Bei zwei anderen Versuchen — 0,06 g bis 0,07 g Ameisensäure — in Abwesenheit von Essigsäure, bei welchen peinlichst genau nach der Vorschrift gearbeitet und zur Bestimmung des Merkurosalzes nur ein aliquoter Teil verwandt wurde, beliefen sich die Fehlbeträge auf 8,06 % bezw. 8,02 %. Die Methode bedarf demnach zum mindesten noch einer weiteren Nachprüfung.

Durch mehrere Versuche wurde noch nachgewiesen, daß nach Absättigen mit Baryumcarbonat auch der Gehalt von Lösungen freier Ameisensäure mit gutem Erfolge nach der Liebenschen Methode bestimmt werden kann.

b) Bei Gegenwart von Chlornatrium.

I. 0,2525 g Baryumformiat und 0,5 g reines Chlornatrium, gelöst in 200 ccm Wasser und mit 9,6 g Quecksilberchlorid 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, lieferten

1,0481 g Hg_2Cl_2, entsprechend 0,2528 g Baryumformiat.

Gefunden:

+ 0,0003 g, + 0,10 %.

II. 0,2535 g Baryumformiat und 0,5 g reines Chlornatrium lieferten, in 200 g Wasser gelöst und mit 9,6 g Quecksilber 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt,

1,0523 g Hg_2Cl_2, entsprechend 0,2538 g Baryumformiat.

Gefunden:

+ 0,0003 g, + 0,10 %.

Die Liebensche Methode ist demnach ohne weiteres anwendbar, auch auf ein Gemisch von ca. 70 % Chlornatrium und 30 % Baryumformiat.

c) Bei Gegenwart von Malonsäure.

Hier kann die Methode unmittelbar nicht angewandt werden, da auch malonsaure Salze beim Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung die Abscheidung eines unlöslichen weißen Quecksilbersalzes bewirken.

Die Trennung der Malonsäure von der Ameisensäure kann bewirkt werden durch Abscheidung der ersteren in Form ihres Baryumsalzes. Die Bedingungen, unter welchen diese Abscheidung quantitativ ist, finden sich S. 73—76.

Ferner erschien die Flüchtigkeit der Ameisensäure mit Wasserdämpfen eine zur Erreichung des Zieles verwertbare Eigenschaft zu sein. Vorher mußte natürlich das Verhalten der Malonsäure unter diesen Umständen studiert werden.

Durch eine Lösung von 5 g Malonsäure in 50 ccm Wasser wurde ein lebhafter Wasserdampfstrom geleitet. Der Apparat war, wie bei allen Wasserdampfdestillationen, die fernerhin Erwähnung finden werden, der von Fresenius zur Bestimmung der Essigsäure angegebene.[1]) Die Flamme unter der Retorte wurde so reguliert, daß sich das in ihr befindliche Volum nicht änderte. Die innerhalb $5^3/_4$ Stunden erhaltenen 5 Liter Destillat wurden in der Wärme mit Baryumcarbonat gesättigt und nach Abfiltrieren des Überschusses zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine stark saure Flüssigkeit, die als Essigsäure charakterisiert wurde. Malonsäure war darin nicht vorhanden.

I. 0,2518 g Baryumformiat und 0,5 g Natriummalonat wurden mit 5 g kristallisierter Phosphorsäure versetzt und der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, nachdem das zum Einbringen der Salze in die Retorte nötige Spülwasser etwas abdestilliert worden war. Als etwa 500 ccm überdestilliert waren, entfärbten 5 Tropfen des Destillates eine Mischung von 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung, 2 Tropfen $^1/_{10}$-norm. Baryumhydratlösung und 1 ccm Wasser nicht mehr völlig. Das Destillat wurde darauf mit Baryumcarbonat gesättigt und die Ameisensäure nach Lieben bestimmt.

Erhalten: 1,0378 g Hg_2Cl_2, entsprechend 0,2503 g Baryumformiat.

Gefunden:

— 0,0015 g, — 0,60 %.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 172 (1875).

II. Die Ausführung des Versuchs blieb dieselbe, nur wurde vor Beginn der Dampfdestillation das zum Einspülen verwandte Wasser bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. So wurde erreicht, daß nach Überdestillieren von etwa 500 ccm durch 5 Tropfen des Destillates die Phenolphtaleïnmischung auch nicht mehr teilweise entfärbt wurde.

0,2477 g Baryumformiat lieferten bei Gegenwart von ca. 0,5 g Natriummalonat 1,0274 g Hg_2Cl_2, entsprechend 0,2478 g Baryumformiat.

Gefunden:

+ 0,0001 g, + 0,03 %.

d) Bei Gegenwart von Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

Hier führte auch die Destillation direkt nicht zum Ziel, da der Dicarboxylglutaconsäureester als solcher mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Es resultierte somit eine gesättigte Lösung des Esters in Wasser. Eine solche läßt aber ebenfalls beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid im Wasserbade einen unlöslichen Niederschlag entstehen.

Durch eine Stunde langes Schütteln von Wasser mit überschüssigem Ester, Stehenlassen über Nacht und Filtrieren durch ein feuchtes gehärtetes Filter wurde eine gesättigte Esterlösung hergestellt. 100 ccm derselben wurden mit 4,8 g Quecksilberchlorid ca. 12 Stunden lang im Wasserbad erwärmt. In drei Versuchen wurden an Niederschlag erhalten: 0,0549 g, 0,0567 g, 0,0538 g. Demnach sind bei einer Ameisensäurebestimmung in Gegenwart von Dicarboxylglutaconsäureester für je 100 ccm an Ester gesättigter (bezw. zu sättigender) Flüssigkeit 0,0551 g (Mittel aus den drei Versuchen) von dem gebildeten Quecksilberchlorid abzuziehen.

Zur Sicherheit wurden folgende Versuche gemacht.

Ein Gemisch von 0,5032 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester und 1,0195 g Baryumformiat wurden mit reiner Phosphorsäure im Dampfstrom destilliert. Ein Versuch, einen Teil des auf 500 ccm aufgefüllten Destillates zu titrieren, lieferte einen um ca. 7 % zu hohen Wert. Zweimal je 100 ccm wurden mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in der Kälte neutralisiert. Im Filtrat wurde die Ameisensäure nach Lieben bestimmt. Nach Anbringung der Korrektion wurden gefunden:

I. 0,8436 g Hg_2Cl_2 = 0,0823 g HCOOH. Zu erwarten war 0,0825 g HCOOH.

Mithin gefunden: — 0,0002 g, — 0,24 %.

II. 0,8411 g Hg_2Cl_2 = 0,0821 g HCOOH. — 0,0004 g, — 0,48 %.

In einem weiteren Versuch wurden gewogene Mengen von Formiat mit gesättigten wäßrigen Lösungen von Natrium- bezw. Baryumdicarboxylglutaconsäureester versetzt. Nach Ansäuern mit Phosphorsäure und Absitzenlassen des Esters wurde durch ein feuchtes gehärtetes Filter filtriert. Unter Berücksichtigung der Menge des erhaltenen Filtrates wurde die anzubringende Korrektion berechnet. Nach Sättigen des Filtrates mit Baryumcarbonat in der Kälte wurde die Ameisensäure in gewöhnlicher Weise bestimmt.

I. 0,3065 g Natriumformiat lieferten 2,1345 g Hg_2Cl_2 (korr.), entsprechend 0,2083 g HCOOH. Angewandt: 0,2073 g, + 0,0010 g, + 0,48 %.

II. 0,5043 g Baryumformiat lieferten 2,0583 g Hg_2Cl_2 (korr.), entsprechend 0,2039 g HCOOH. Angewandt: 0,2041 g HCOOH. Demnach gefunden: — 0,0002 g, — 0,10 %.

Das zum Versuch verwandte Natriumformiat war bei 100° getrocknet worden und zeigte einen Natriumgehalt von I. 33,67 %, II. 33,65 %, Theorie 33,87 %.

Geschieht das Absättigen mit Baryumcarbonat in der Wärme, so ist, wie sich später herausstellte, die Menge des durch den Ester hervorgerufenen Niederschlages bedeutend größer. Außerdem scheint sie alsdann variabel zu sein. Wahrscheinlich ist dies auf eine beim Erhitzen eintretende Verseifung zurückzuführen.

2. Bestimmung der Malonsäure.

a) Bei Abwesenheit anderer Körper.

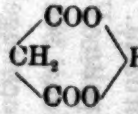
Zur Abscheidung der Malonsäure erschien in erster Linie das schwerlösliche Baryumsalz geeignet. Wie Versuche zeigten, ist es in 60prozent. Alkohol derart unlöslich, daß das Filtrat einer durch Zusatz des doppelten Volums 90prozent. Alkohols vom Baryummalonat befreiten gesättigten Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure auch bei langem Stehen keine Trübung mehr aufwies.

Bei der Wichtigkeit, die die Kenntnis der Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Baryummalonats für diese Bestimmungsmethode hat, erschien es angezeigt, die zu der Beobachtung von Pinner und Bischoff[1]), daß dem Baryummalonat auch nach Trocknen bei 150° noch die Zusammensetzung $C_3H_2O_4Ba$, H_2O zukäme, in Widerspruch stehenden

[1]) Ann. Chem. 179, 94 (1875).

Angaben Bolams[1]) nachzuprüfen, welcher auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat kam, daß man mit der Temperatur nicht über 100° hinausgehen dürfe. Das zu den Versuchen verwandte Baryummalonat war aus Natriummalonat und der berechneten Menge Baryumchlorid hergestellt worden. Nach sorgfältigstem Auswaschen, bis weder im Waschwasser noch im Niederschlage sich eine Spur von Chlor mehr nachweisen ließ, wurde das Malonat teils exsikkatortrocken, teils einmal aus heißem Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet, teils nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, zu den Versuchen verwandt. Das Trocknen geschah, wie auch in allen übrigen Fällen, in einem die Temperatur selbsttätig bis auf $\pm$ 1° konstant haltenden Thermostaten. Die Substanz wurde nicht im ganzen bis zu konstantem Gewicht getrocknet, vielmehr geschah das Trocknen bis zu konstantem Gewicht bei jeder einzelnen Portion nach Einwiegen in den Tiegel. Die Überführung in Baryumsulfat wurde, mit Ausnahme des Versuchs II, im Tiegel durch Lösen in Salzsäure und Abrauchen mit Schwefelsäure bewirkt. Die benutzten Reagentien waren rückstandsfrei. Von den erhaltenen Resultaten gibt nachstehende Tabelle Rechenschaft. Sie bestätigt die Angaben Bolams insofern, als allerdings beim Überschreiten der Trockentemperatur von 100° das Baryummalonat einen Gewichtsverlust erfährt, wodurch die Zahlen für den Metallgehalt zu hoch ausfallen. Nicht bestätigen konnte ich jedoch Bolams Angabe, dem bei 100° getrockneten Salze käme die Zusammensetzung $C_3H_2O_4Ba$, H_2O zu, dieselbe entspricht vielmehr der Zusammensetzung $C_3H_2O_4Ba$, $^5/_6 H_2O$. Bei schrittweisem Erhitzen des Malonats über 100° ergab sich ein ebenso schrittweiser Gewichtsverlust. Ob derselbe lediglich dem entweichenden Wasser oder auch einer Zersetzung zuzuschreiben ist, konnte nicht entschieden werden, da die Elementaranalyse infolge zu nahen Zusammenliegens der Prozentzahlen im Stich lassen würde. Jedenfalls aber lassen sich bei der Bestimmung der Malonsäure richtige Zahlen erhalten, wenn man der Berechnung die Zusammensetzung $C_3H_2O_4Ba$, $^5/_6 H_2O$ zugrunde legt.

[1]) Guthzeit u. Bolam, Dies. Journ. [2] 54, 363 (1896); Bolam, S. 17—19 (1896). Leipzig, Giesecke & Devrient.

	Menge des Baryummalonats g	Darstellungsweise	Art des Trocknens	Gefundene Menge $BaSO_4$ g	Gefunden Ba		Berechnet für
					g	%	
I	0,1543	gefällt und ausgewaschen	im Exsikkator über H_2SO_4 4 Wochen lang	0,1407	0,0828	53,67	Ba, H_2O:
II	0,1658			0,1511	0,0889	53,64	
III	0,1600		150°	0,1493	0,0879	54,92	C = 13,98 %
IV	0,2519	einmal umkrist., wiedergelöst und mit Alkohol gefällt	6 Wochen im Vakuum über H_2SO_4	0,2346	0,1381	54,81	H = 1,57 „
V	0,5198			0,4841	0,2849	54,81	O = 31,08 „
							Ba = 53,37 „
							100,00 %
VI	0,2006	gefällt und ausgewaschen	100°	0,1838	0,1082	53,93	
VII	0,2007			0,1836	0,1081	53,86	 Ba, $\frac{1}{2}H_2O$
VIII	0,5270	einmal umkristallisiert	100°	0,4836	0,2845	54,01	
IX	0,5343			0,4902	0,2885	54,00	C = 14,15 %
X	0,3287	einmal umkrist., jede Portion für sich wiedergelöst und mit Alkohol gefällt	100°	0,3012	0,1773	53,93	H = 1,46 „
XI	0,5533			0,5087	0,2994	54,11	O = 30,39 „
							Ba = 54,00 „
							100,00 %

Die Bestimmung der Malonsäure geschah in folgender Weise. Gewogene Mengen von Natriummalonat wurden in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der nötigen Menge einer 10prozent. Baryumchloridlösung versetzt. Darauf wurde das doppelte Volum 90prozent. Alkohols zugesetzt. Das ausgeschiedene schleimige Baryummalonat wurde durch einen Platin-Goochtiegel nach Dr. Neubaur abfiltriert und unter wiederholtem Aufrühren mit einem Glasstab durch Auswaschen mit 60prozent. Alkohol sorgfältig von jeder Spur Baryumchlorid befreit. Die Bestimmung läßt sich nur im Platin-Goochtiegel ausführen. Auf andere Weise ist, wie wiederholte Versuche zeigen, ein Abfiltrieren und quantitatives Auswaschen nicht zu erreichen. Da die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Baryummalonats bei Anstellung der Versuche noch nicht bekannt war, wurde der Niederschlag mit heißer 5prozent. Salzsäure aus dem Tiegel herausgelöst, um in Baryumsulfat übergeführt zu werden. Versuche mit dem in Alkohol leichter löslichen Baryumjodid an Stelle des Chlorides scheiterten an der großen Zersetzlichkeit jenen Salzes.

I. 0,1476 g Natriummalonat lieferten 0,2310 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1466 g Natriummalonat.

II. 0,1491 g Natriummalonat lieferten 0,2333 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1480 g Natriummalonat.

Gefunden:

I.	II.
— 0,0010 g	— 0,0011 g
— 0,71 %	— 0,73 %.

Das zu den Versuchen benutzte Natriummalonat war bei 100° getrocknet und zeigte einen Natriumgehalt von I. 30,95 %, II. 30,95 %, III. 31,02 %, Theorie 31,12 %. Das Salz kann mit demselben Resultat auch bei 110° getrocknet werden. Exsikkatortrocken entspricht es, wie zwei Analysen ergaben, gut der Formel $C_3H_2O_4Na_2$, H_2O.

Die Methode kann auch auf freie Malonsäure nach Neutralisation mit Kaliumhydrat Anwendung finden, wie Versuche ergaben.

b) Bei Gegenwart von Chlornatrium.

I. 0,1527 g Natriummalonat lieferten bei Gegenwart von 0,4323 g (= 73,9 %) Chlornatrium 0,2386 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1514 g Natriummalonat.

II. 0,1503 g Natriummalonat lieferten bei Gegenwart von 0,4289 g (= 74,1 %) Chlornatrium 0,2347 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1489 g Natriummalonat.

	Gefunden:	
	I.	II.
	— 0,0013 g	— 0,0014 g
	— 0,86 %	— 0,93 %.

Die gleichzeitige Anwesenheit von ca. 70 % Chlornatrium beeinflußt demnach die Resultate nur unwesentlich.

c) Bei Gegenwart von Natriumdicarboxylglutaconsäureester.

Die Gegenwart von Natriumdicarboxylglutaconsäureester ruft insofern eine Komplikation hervor, als auch sein Baryumsalz schwer löslich ist. Durch Anwendung indirekter Analyse, durch Bestimmung der Summe der Salze und des darin enthaltenen Baryums konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Dazu war zunächst die Kenntnis der Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Baryumdicarboxylglutaconsäureesters nötig.

5 g reiner Natriumverbindung wurden in etwa 150 ccm 60prozent. Alkohols bei ca. 55° gelöst und mit 2 g (Theorie 1,5 g) in wenig Wasser gelöstem Baryumchlorid versetzt. Das ausgefallene Baryumsalz wurde durch den Platin-Goochtiegel abfiltriert, durch Auswaschen sorgfältig von jeder Spur Chlor befreit und bei 100° getrocknet.

I. 0,6475 g Baryumsalz lieferten 0,1896 g $BaSO_4$.
II. 0,6447 g Baryumsalz lieferten 0,1885 g $BaSO_4$.

	Berechnet für Baryumdicarboxylglutaconsäureester:	Gefunden:	
		I.	II.
Ba	17,27	17,23	17,21 %.

III. Ein Gemisch von 0,1624 g Natriummalonat und 0,1380 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester lieferte 0,2988 g Baryumsalze, welche 0,1537 g Ba enthielten.

Durch Rechnung[1]) wird die Menge des Natriummalonats zu 0,1619 g gefunden.

IV. Ein Gemisch von 0,1343 g Natriummalonat und 0,1531 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester lieferte 0,3053 g Baryumsalze, welche

[1]) Siehe Coutelle, Dissertation 1903, S. 57.

0,1374 g Ba enthielten. Daraus berechnet sich 0,1342 g Natriummalonat.

Gefunden:

III.	IV.
— 0,0005 g	— 0,0001 g
— 0,34 %	— 0,04 %.

Zum Abfiltrieren des Baryumsulfats wurden hier quantitative Filter von Schleicher & Schüll, Blauband, verwandt.

d) Bei Gegenwart von ameisensaurem Salz.

Zum Nachweis, daß die Methode sich auch zur Trennung der Malonsäure von Ameisensäure eignet, zumal wenn, wie in dem vorliegenden Falle, wenig Ameisensäure neben viel Malonsäure vorhanden ist, erschien eine Bestimmung der Löslichkeit des ameisensauren Baryums in 60 prozent. Alkohol ausreichend.

Durch 11 Wochen dauerndes Digerieren von überschüssigem Baryumformiat mit 60 prozent. Alkohol wurde unter mehrfachem Umschütteln eine bei 17° gesättigte Lösung hergestellt. In zweimal je 100 ccm der Lösung wurde der Gehalt an Baryumformiat durch Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Menge Baryum als Baryumsulfat ermittelt.

Gefunden:

	I.	II.
Baryumformiat	0,6366 g	0,6357 g.

Demnach lösen sich in 100 ccm 60 prozent. Alkohol bei 17° (im Mittel) 0,6362 g Baryumformiat.

3. Versuche zur Bestimmung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters.

Zu den Versuchen wurde zum Teil reiner Baryumdicarboxylglutaconsäureester, zum Teil zweimal umkristallisierter, bei 100° getrockneter Natriumdicarboxylglutaconsäureester von einem Natriumgehalt von 6,51 % (Theorie 6,54 %) benutzt.

Eine oberflächliche Bestimmung der Löslichkeit des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur zeigte, daß in 100 ccm etwa 0,77 g löslich sind.

Das Nächstliegendste war es, eine Bestimmung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters durch sein schwerlösliches Baryumsalz zu versuchen. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Baryumsalz zumal in 60 prozent. Alkohol, welcher wegen

der gleichzeitigen Anwesenheit von Malonsäure angewandt werden muß, nicht unlöslich genug ist, um eine quantitative Abscheidung zu ermöglichen; es fanden sich in drei Versuchen rund 10% zu wenig.

Versuche, durch Titrieren zum Ziele zu gelangen, wurden in großer Anzahl gemacht. Bei einiger Übung gelingt es, durch Zusatz von $\frac{n}{10}$-Salzsäure zur gelben Lösung der Natriumverbindung bis zur völligen Entfärbung — also ohne Indikator — einigermaßen annehmbare Resultate zu erzielen. Bedingung ist jedoch, daß der Natriumdicarboxylglutaconsäureester ganz rein, vor allem frei von der roten Natriumverbindung ist, welche auch nach Übersättigen mit Säure der Flüssigkeit noch eine schwache Gelbfärbung erteilt.

Sehr gute Resultate wurden erhalten bei Verwendung von Jodeosin als Indikator und Titrieren auf „farblos" — andere Indikatoren erwiesen sich als unbrauchbar.

Bei Gegenwart von auch nur wenig Malonsäure jedoch ließ auch das Jodeosin völlig im Stich: der Umschlag wurde ganz unscharf.

Jodometrische Rücktitration[1]) von im Überschuß zugesetzter $\frac{n}{10}$-Salzsäure erwies sich als unmöglich, da abgesehen davon, daß die Umsetzung von Malonsäure mit dem Gemisch von jodsaurem- und Jodkalium nicht quantitativ verläuft, wirkt auch freier Dicarboxylglutaconsäureester auf das Gemisch ein.

Da Rücktitration auf dem gewöhnlichen Wege sich ebenfalls als unausführbar erwies, weil die in der Flüssigkeit gelöst bleibenden Mengen von Dicarboxylglutaconsäureester den Umschlag unscharf machten, wurden noch Versuche nach einer der von Ulsch[2]) ausgearbeiteten gasvolumetrischen Säuretitration analogen Methode ausgeführt. Das Prinzip der Methode war, daß eine gewogene Menge Baryumdicarboxylglutaconsäureester mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$-Salzsäure

---

[1]) Kjeldahl, Z. f. analyt. Chem. 22, 377 (1883).
[2]) Chem. Ztg. 23, 624 (1899).

zersetzt wurde. Ein aliquoter Teil der auf ein bestimmtes Volum aufgefüllten und vom ausgeschiedenen freien Ester abfiltrierten Flüssigkeit wurde in überschüssiges Carbonat eingeführt und die entwickelte Kohlensäure nach der Pettenkoferschen Methode bestimmt. Aus der Kohlensäuremenge wurde die Menge der überschüssig gewesenen Salzsäure gefunden. Für die in der Flüssigkeit gelöste Menge von Dicarboxylglutaconsäureester wurde eine Korrektion angebracht, die leicht durch Versuche mit gesättigter Esterlösung gefunden wurde.

Als Kohlensäureentwickelungsgefäß diente ein kleiner Rundkolben. Durch den Gummistopfen führten drei Glasrohre. Von diesen gingen das Gaszuleitungsrohr und das durch einen unter dem Trichter auf einem Stückchen Gummischlauch sitzenden Quetschhahn verschließbare Trichterrohr bis auf den Boden des Gefäßes, während das mit zwei Kugeln zur Kondensation mitgerissenen Wasserdampfes versehene Gasableitungsrohr unterhalb des Stopfens endigte. Das andere Ende des Gasableitungsrohres reichte bis auf den Boden einer Absorptionsvorlage nach Fresenius (Erlenmeyerkolben mit zwei nebensitzenden Kugeln). Neben diesem Rohr führte ein kurzes, rechtwinklig gebogenes, durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenes Rohr durch den den Hals des Erlenmeyerkolbens verschließenden Gummistopfen. Das Kugelrohr wurde von einer abnehmbaren, ca. 20 cm langen, mit Glasperlen gefüllten Röhre verlängert, deren oberes Ende durch ein zum Schutze dienendes Natronkalkrohr mit einem Aspirator verbunden wurde. Vor dem Versuch wurde das Carbonat in das Entwickelungsgefäß gebracht. Nachdem durch Durchsaugen von völlig kohlensäurefreier Luft — die Reinigung geschah durch eine Waschflasche mit Kalilauge, ein langes Natronkalkrohr und einen mit von Barytwasser durchtränkten Glassplittern gefüllten Turm — alle Kohlensäure aus dem Apparat entfernt war, wurde in die Absorptionsvorlage unter kurzem Öffnen des daran befindlichen Quetschhahnes durch das mit Glasperlen gefüllte Rohr aus einer Bürette schnell ein bestimmtes Quantum titrierter Baryumhydratlösung eingeführt. Dann wurde die zu titrierende Säurelösung durch das Trichterrohr eingeführt unter Nachspülen mit Wasser und Vermeiden des

Eindringens von Luft. Während des nun folgenden, mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter pro Stunde $2^1/_2$ Stunden dauernden Durchsaugens von Luft wurde der Kolbeninhalt bis nahe auf seinen Siedepunkt erwärmt. Daß zu den Versuchen nur ausgekochtes Wasser Verwendung fand, ist selbstverständlich. Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlage schnell vom Apparat getrennt und auch das Glasperlenrohr nach Ausspülen entfernt. An seine Stelle trat ein kleiner durchlochter Gummiball, während der Hals des Erlenmeyer Kolbens nach Zufügen von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung durch einen Gummistopfen verschlossen wurde, durch den die Spitze einer mit titrierter Oxalsäure gefüllten Bürette, sowie ein Natronkalkrohr führte. So konnte unter Kohlensäureabschluß in aller Ruhe titriert werden, während mit Hilfe des Gummiballes die Flüssigkeit bald in die Kugeln gesogen, bald in den Erlenmeyerkolben gedrückt werden konnte, wodurch leicht und schnell eine gründliche Mischung erzielt wurde.

Die Versuche wurden zunächst nur mit titrierter Salzsäure und Natriumcarbonat angestellt. Es zeigte sich dabei, daß Natriumcarbonat völlig ungeeignet ist, weil eine ca. 5proz. Lösung beim Kochen unter Durchleiten von Luft Kohlensäure entweichen läßt. Obwohl mehrere Versuche dies bestätigten, wurde noch folgender Versuch gemacht. In den von Kohlensäure befreiten Apparat wurden 100 ccm ausgekochtes Wasser eingesogen. Nach Füllung der Absorptionsvorlage wurde zwei Stunden lang gekocht. Irgend eine Kohlensäureentwickelung war nicht nachzuweisen, ein Zeichen, daß die Reinigungsapparate ihren Zweck erfüllten und auch das Wasser kohlensäurefrei war. Nun wurden 0,5 g Natriumcarbonat, welches im Platintiegel $^1/_2$ Stunde lang zur Rotglut erhitzt worden, also sicher bicarbonatfrei war, in 10 ccm Wasser gelöst, eingesogen; nach 15 Minuten zeigte sich im Absorptionsgefäß deutliche Baryumcarbonatabscheidung, die bei längerer Dauer des Versuches sich fortwährend vermehrte. In Wasser suspendiertes Calciumcarbonat läßt, in gleicher Weise geprüft, praktisch keine Kohlensäure entweichen. Blinde Versuche mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure und Calciumcarbonat führten zu guten Resultaten.

Angewandt:	Aus der gefundenen CO_2 berechnet:	Mithin gefunden:
10,14 ccm $\frac{n}{10}$-HCl	10,33	+ 0,19 ccm $\frac{n}{10}$-HCl
10,35 ccm $\frac{n}{10}$-HCl	10,49	+ 0,14 ccm $\frac{n}{10}$-HCl

Mit Baryumdicarboxylglutaconsäureester und Baryummalonat ausgeführte Versuche führten leider wieder zu unbrauchbaren Ergebnissen, und zwar fand sich in beiden Fällen zu wenig. Dies liegt offenbar daran, daß die Malonsäure beim Erhitzen in wässeriger Lösung zum Teil in Kohlensäure und Essigsäure zerfällt und daß der Dicarboxylglutaconsäureester teilweise verseift wird. Dadurch wird zu viel Kohlensäure erhalten; es wird also ein zu großer — abzuziehender — Überschuß an Salzsäure gefunden.

Als letzter Weg wurde versucht, den in Freiheit gesetzten Dicarboxylglutaconsäureester der wässerigen Flüssigkeit durch ein indifferentes Lösungsmittel zu entziehen und nach Verdampfen desselben den Ester als solchen zur Wägung zu bringen.

Äther war für diesen Zweck ungeeignet, da er auch Malonsäure aufgenommen hätte. Unter den Lösungsmitteln, welche sich mit dem freien Ester mischen lassen: Chloroform, Essigester, Benzol und Schwefelkohlenstoff — in Petroläther und Ligroin ist er nur schwer löslich — verdient Schwefelkohlenstoff wegen seiner großen Schwerlöslichkeit in Wasser und seines niedrigen Siedepunktes den Vorzug. Der freie Ester verlor, wie ein Versuch ergab, wenn er rein und trocken war, auch bei 12stündigem Stehen im Vakuum nichts von seinem Gewicht, auch ist er bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelkohlenstoffdampf nicht flüchtig. Nichtsdestoweniger konnten brauchbare Resultate nicht erhalten werden. Trotz 6 Stunden langen Extrahierens im Katzschen Apparat wurden um 2% zu niedrige Werte erhalten. Es hängt dies wahrscheinlich mit der Löslichkeit des freien Esters und der Unlöslichkeit des Schwefelkohlenstoffes in Wasser zusammen. Petroläther erwies sich ebenfalls als ungeeignet für diesen Zweck, da die am Boden des Katzschen Apparates sich absetzenden Ester-

tröpfchen nicht mitgenommen werden, weil sie mit dem Petroläther nicht in Berührung kommen.

Nachdem so sämtliche Versuche gescheitert waren, mußte die Menge des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters aus der Differenz bestimmt werden.

4. Versuche zur Bestimmung von Orthoameisensäureester in Gegenwart von Chloroform.

Es muß auffallen, daß solche Versuche gemacht wurden, obwohl bei der qualitativen Untersuchung sich höchstens Spuren von Orthoameisensäureester hatten finden lassen. Demgegenüber ist zu bemerken, daß jene Versuche, die ja durchaus nicht exakt sind, da sich durch fraktionierte Destillation das Chloroform nicht völlig entfernen ließ, erst angestellt wurden, als die zu beschreibende Methode, die gleichzeitig eine quantitative gewesen wäre, im Stiche ließ.

Die der Methode zugrunde gelegte Idee ist folgende. Bei der Einwirkung verseifender Mittel, z. B. von alkoholischem Kali, entsteht sowohl aus Orthoameisensäureester wie aus Chloroform Ameisensäure. Bestimmte man nun in einem aliquoten Teil durch Chlorbestimmung die Chloroformmenge, so ließ sich durch Abziehen der diesem entsprechenden Ameisensäure von der Gesamtmenge die Menge der aus dem Ester entstandenen Ameisensäure finden. Eine Komplikation entsteht nun aber dadurch, daß sich das Chloroform durch Verseifung nicht quantitativ in Ameisensäure überführen läßt, sondern daß dabei immer je nach geringerer oder größerer Konzentration des Verseifungsmittels mehr oder weniger Kohlenoxyd entsteht. Diesem Übelstande sollte durch Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds begegnet werden, da sich herausstellte, daß auch bei gleicher Konzentration des Verseifungsmittels wie des Chloroforms die gebildete Menge Ameisensäure nicht ganz konstant ist.

De Saint-Martin[1]) behauptet, daß beim Verseifen des Chloroforms mit alkoholischem Kali und Bestimmen des Chlors mit Silbernitrat konstant 0,9 % zu wenig gefunden würden.

[1]) Compt. rend. **106**, 492 (1888); Z. f. analyt. Chem. **30**, 497 (1891).

Bei Nachprüfung konnte ich diese Angabe nicht bestätigt finden.

In dünne Glaskügelchen wurden je ca. 0,25 g Chloroform („Chloroform Anschütz", von Kahlbaum bezogen) eingeschmolzen und in ungefähr 200 g fassende Mineralwasserflaschen mit sog. Patentverschluß eingeführt, in denen sich 100 g Alkohol und 5 g mit Alkohol gereinigtes Kaliumhydrat befanden. Mit einem starken Glasstabe wurde dann unter dem Alkohol das Glaskügelchen zerdrückt und nach Abspülen des Glasstabes mit Alkohol die Flasche sofort geschlossen. Nach 12stündigem Erhitzen im Wasserbade, wobei durch Schiefliegen der Flaschen eine direkte Berührung des Alkohols mit den zur Dichtung dienenden Gummiplättchen vermieden war, wurde aus den Flaschen der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gewichtsanalytisch bestimmt. Das verwandte Kaliumhydrat enthielt eine minimale Spur Chlor, dessen Menge durch zwei Versuche mit je 5 g bestimmt und in Rechnung gezogen wurde. 5 g enthielten die 0,0007 Chloroform entsprechende Chlormenge.

I. 0,2397 g Chloroform lieferten 0,8636 g AgCl (korr.), entsprechend 0,2395 g $CHCl_3$.

II. 0,2503 g Chloroform lieferten 0,9025 g AgCl (korr.), entsprechend 0,2503 g $CHCl_3$.

III. 0,2259 g Chloroform lieferten 0,8135 g AgCl (korr.), entsprechend 0,2256 g $CHCl_3$.

	Gefunden:	
I.	II.	III.
— 0,0002 g	± 0,0000 g	— 0,0003 g
— 0,08 %	± 0,00 %	— 0,13 %.

Die Bestimmung des Chloroforms nach dieser Methode ist somit vollkommen genau.

Die Vermutung von de Saint-Martin, daß das von ihm benutzte Chloroform nicht ganz rein gewesen sei[1]), findet durch diese Resultate eine sehr kräftige Stütze.

---

[1]) A. a. O. S. 494.

Die zur Bestimmung der Ameisensäure und des Kohlenoxyds dienenden Versuche wurden genau so angesetzt. Nach dem Erkalten wurden die Flaschen unter Wasser geöffnet. An Stelle des Patentverschlusses wurde ein doppelt durchbohrter, zwei rechtwinklig gebogene, durch Stückchen Gummischlauch und Quetschhähne verschlossene Glasröhren tragender Gummistopfen aufgesetzt. Die dabei entweichenden Gasblasen wurden in einem mit Wasser gefüllten Trichter aufgefangen. Aus dem Trichter wurde das Gas in einen Hempelschen Gasometer übergeführt, ebenso wie das noch in der Flasche befindliche, welches durch destilliertes Wasser verdrängt wurde. Die Flüssigkeit wurde dann quantitativ in einen Kolben gebracht, in dem sie nach Zusatz von 5 g Kaliumhydrat zur Verseifung von etwa noch unzersetzt gebliebenem Orthoameisensäureester 20 Stunden lang gekocht wurde. Nach Abdestillieren des größten Teiles der Flüssigkeit wurde der Rückstand in die Retorte des Wasserdampfdestillationsapparates übergeführt. Nach dem Erkalten wurde mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt. Die durch Destillieren im Wasserdampfstrome übergetriebene Ameisensäure wurde im Destillat nach Sättigen mit Baryumcarbonat nach der Liebenschen Methode bestimmt.

Die in dem Gas befindliche Kohlenoxydmenge wurde teils auf dem gewöhnlichen gasanalytischen Wege — Absorption mittelst einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung nach Entfernung des Sauerstoffes durch Pyrogallol — teils nach einer bereits von Nicloux[1]) und von Gautier[2]) angewandten, von Kunnicut und Sanford[3]) ausgearbeiteten Methode bestimmt, die sich auf die von Ditte[4]) angegebene, bei 150°—200° nach der Gleichung $J_2O_5 + 5\,CO = J_2 + 5\,CO_2$ sich vollziehende Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Jodpentoxyd stützt. Als Vorlage diente ein Absorptionsgefäß nach Fresenius mit daran anschließendem kleinen Peligotrohr. In den Hals der Vorlage war ein bis auf den Boden reichendes, in die Jodkaliumlösung eintauchendes Rohr eingeschliffen, welches an das

[1]) Compt. rend. 126, 746 (1898).
[2]) Ebenda, S. 931.
[3]) Am. Soc. 22, 14 (1900).
[4]) Bull. 13, 318 (1870).

das Jodpentoxyd enthaltende Rohr angeschmolzen war und nach Beendigung des Versuches abgeschnitten wurde. Auch der beste Schliff ist, wie ein Versuch zeigte, hier unbrauchbar. Das freigemachte Jod wurde mit $^1/_{200}$-norm. Thiosulfat titriert.

Rechnete man das gefundene Kohlenoxyd, wie die gefundene Ameisensäure auf Chloroform um und verglich die Summe mit der zum Versuch verwandten Menge Chloroform, so fand sich bis zu 20 % zu viel. Das liegt an einem prinzipiellen Fehler der Methode: Unterwirft man 100 g Alkohol und 5 g Kaliumhydrat — also ohne Chloroformzusatz — denselben Operationen, so liefert das Destillat ebenfalls eine beträchtliche Quecksilberchlorürabscheidung, was wohl von der Bildung aldehydharzartiger, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper herrührt.

Somit muß auf eine direkte Bestimmung des etwa gebildeten Orthoameisensäureesters verzichtet werden.

IV. Quantitative Bestimmung der aus 32 g Malonsäureester, 9,2 g Natrium und 12 g Chloroform entstehenden Produkte.

Zu einer erkalteten Lösung von 9,23 g Natrium in ca. 200 g Alkohol wurden 32,09 g Malonsäureester und nach Umschütteln ca. 12 g Chloroform hinzugefügt. Der die Mischung enthaltende Kolben wurde in ein siedendes Wasserbad gesetzt und der Alkohol 15 Minuten lang im Kochen erhalten. Die alkoholische Lösung wurde dann von den gebildeten unlöslichen Salzen durch ein Filterplättchen in eine in Eiskochsalzmischung stehende Filtrierflasche abgesaugt. Der Kolben wurde mit Alkohol mehrfach ausgespült. Die Salze wurden sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen. Zwischen Filtrierflasche und Saugpumpe war noch eine von Eiskochsalzmischung umgebene Glasspirale eingeschaltet, so daß kein Alkoholdampf in die Pumpe gelangen konnte. Der aus der alkoholischen Lösung nach einigem Stehen auskristallisierte, mit Chlornatrium, Natriummalonat und Natriumformiat verunreinigte Natriumdicarboxylglutaconsäureester wurde abfiltriert und mit kaltem Alkohol gewaschen. Durch Abdestillieren im Vakuum bei 25°—30°

wurde aus der Mutterlauge der Alkohol entfernt. Das Destillat wurde in einem in Kältemischung stehenden Kolben aufgefangen. Der Rückstand wurde so lange mit kleinen Mengen von Petroläther geschüttelt, bis er nur noch undeutlich nach Malonester roch. Der hier verbleibende Rückstand wurde mit wenig kaltem Alkohol ausgezogen, wobei die gesamte rote Natriumverbindung nebst kleinen Mengen von Natriumdicarboxylglutaconsäureester in Lösung ging. Die nach Verdampfen des Alkohols verbleibende Masse wurde mit Chloroform extrahiert. Der hier ungelöst verbleibende Natriumdicarboxylglutaconsäureester wurde zu dem beim Ausziehen mit Alkohol verbleibenden Rückstand wieder zugefügt. Die nach dem Abblasen des Chloroforms hinterbleibende rote Natriumverbindung wurde nach Trocknen im Vakuumexsikkator zunächst als solche gewogen und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Äther wurde der Flüssigkeit das in Freiheit gesetzte Öl entzogen, dessen Menge nach dem Verdunsten des Äthers und nach Trocknen des Öles im Vakuumexsikkator ebenfalls bestimmt wurde. Schließlich wurde nach Eindampfen der wässerigen Lösung die Menge des in der Verbindung enthaltenen Natriums als Natriumsulfat bestimmt. Aus dem Petrolätherauszug wurde durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Wiegen des Rückstandes die Summe von Malonester und Isobutanhexacarbonsäureester gefunden. Durch Wiegen des nach Abdestillieren des Malonesters im Vakuum verbleibenden Rückstandes wurde direkt die Menge des Isobutanhexacarbonsäureesters und aus der Differenz die des Malonesters gefundeu. Der abdestillierte Petroläther wurde unter häufigem Schütteln mit etwas alkoholischer Kalilauge mehrere Tage stehen gelassen und dann längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Abdestillieren hinterbleibende Rückstand wurde darauf zu dem alkoholischen Destillat zugefügt und dieses durch ca. zwölfstündiges Kochen mit etwas überschüssigem Kaliumhydrat verseift. Der beim Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand roch sehr stark und unverkennbar nach Orthoameisensäureester. Der Geruch wurde mit dem des reinen Esters verglichen. Der Orthoameisensäureester scheint bedeutend schwerer verseifbar zu sein als Malonsäureester. Nach Neutralisieren des Rückstandes mit Salzsäure wurde in einem

aliquoten Teil die darin enthaltene Malonsäure durch Fällen mit Baryumchlorid bestimmt. Das Salzgemisch wurde in Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. In dieser Lösung, in dem direkt aus der alkoholischen Lösung auskristallisierten ersten, wie in dem aus der Mutterlauge gewonnenen zweiten, zum größten Teil aus Natriumdicarboxylglutaconsäureester bestehenden Salzgemisch wurde die Menge der Malonsäure und der Ameisensäure nach den beschriebenen Methoden bestimmt. Außerdem wurden Natrium- und Chlorbestimmungen gemacht. Das Salzgemisch II (aus Mutterlauge) wurde nicht mit dem Salzgemisch I (direkt auskristallisiert) vereinigt, in der Hoffnung, das letztere werde nur aus Natriumdicarboxylglutaconsäureester bestehen oder doch nur Spuren von Verunreinigungen enthalten. Das war jedoch nicht der Fall, und deshalb mußte es noch nachträglich derselben Untersuchung unterworfen werden. Die Menge der beiden Salzgemische wurde so ermittelt, daß die bei 100° getrocknete Substanz in den betreffenden Gefäßen auf einer analytischen Wage von entsprechender Tragfähigkeit gewogen wurde, worauf die gereinigten und getrockneten Gefäße zurückgewogen wurden. Zu den Ameisensäurebestimmungen ist hinzuzufügen, daß sie, weil je zwei übereinstimmende Resultate nicht erhalten wurden, zur Berechnung nicht Verwendung fanden. Die Ameisensäure wurde vielmehr aus der Differenz berechnet, was um so eher zulässig erschien, als die Bestimmungsmethoden der übrigen Körper sämtlich recht genau sind. Dies war auch bei den beiden Salzgemischen möglich, bei denen auch der Natriumdicarboxylglutaconsäureester aus der Differenz bestimmt werden mußte. Da man die Summe von Natriumformiat und Natriumverbindung des Esters einerseits kannte (gleich der Gesamtmenge vermindert um die Menge des Chlornatriums und des Natriummalonates), andererseits die in der Summe der beiden Salze enthaltene Menge Natrium (gleich der Gesamtmenge vermindert um die in dem Chlornatrium und Natriummalonat enthaltene Menge), so konnten die einzelnen, in dem Gemisch enthaltenen Mengen von Natriumformiat und von Natriumverbindung des Esters durch Rechnung gefunden werden. Durch Rechnung glückte es ferner noch, die Menge des gebildeten Orthoameisensäureesters zu bestimmen. Der

nach Abzug der einzelnen Chlornatriummengen, die sich als Nebenprodukt der einzelnen Reaktionsprodukte bildeten, vom Gesamtchlornatrium verbleibende Rest wurde auf Orthoameisensäureester umgerechnet, weil er nur von seiner Bildung herrühren konnte. Die Ursache der schlechten, bei Bestimmung der Ameisensäure erhaltenen Resultate ist darin zu suchen, daß das durch Destillation mit Phosphorsäure erhaltene Destillat heiß mit Baryumcarbonat gesättigt wurde. Erst nach diesen Versuchen und infolge eben dieser Mißerfolge wurde durch einen Versuch festgestellt, daß die Reduktionswirkung einer gesättigten Esterlösung bedeutend größer ist, wenn man die Flüssigkeit heiß mit Baryumcarbonat sättigt. Die Menge des bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxydes war bereits früher bei zwei anderen Synthesen unter Verwendung von 32 g Malonester ermittelt worden. In Versuch I wurde das Gas während der Reaktion durch mit salzsaurer Kupferchlorürlösung gefüllte Waschflaschen geleitet, in Versuch II wurde es zunächst in einem aus Glas und Gummi zusammengesetzten Gasometer aufgefangen, um aus diesem in langsamem Strome durch ein in Eiswasser stehendes, die Kupferchlorürlösung enthaltendes Absorptionsgefäß geleitet zu werden. Das Messen des absorbierten Gases geschah durch Austreiben bei Siedehitze im luftfreien Kohlensäurestrom und Auffangen über Kalilauge.

Gefunden:		
I.	II.	im Mittel
57,2 ccm bei 19,5° u. 756,5 mm = 0,0650 g	43,5 ccm bei 15° u. 746 mm = 0,0498 g	0,0574 g CO

Die gewonnenen Resultate sind in nachstehenden Tabellen zusammengestellt:

A) Die auf 500 ccm aufgefüllte Lösung des Salzgemisches

enthält an	in ccm	g	demnach im ganzen g	im Mittel g
Natriummalonat	20	0,2959 0,2942	7,3975 7,3550	7,3763
Chlornatrium	10	0,24761 0,24765	12,3806 12,3826	12,3816
Natriumformiat	100	0,2064 0,1692	1,0321 0,8462	—
Natrium	20	0,26335 0,29430	7,3337 7,3572	7,3455

Für die Mittelwerte berechnen sich folgende Zahlen für den Gehalt an Natrium.

7,3763 g	Malonat	enthalten	2,2958 g Na
12,3816 g	Chlornatrium	„	4,8785 g Na
0,5050 g [1])	Formiat	„	0,1712 g Na
			7,3455 g Na

B) Erstes Salzgemisch (direkt auskristallisiert)
Gesamtmenge 8,9267 g

enthält an	g	im Mittel g	% der Gesamtmenge	Diff. %
Natriummalonat	0,4603 0,4984	0,4794	5,16 5,58	0,42
Natriumformiat	0,1430 0,3885	—	1,60 4,30	2,70
Chlornatrium	0,0192 0,0197	0,0195	0,21 0,22	0,01
Natrium	0,7737 0,7744	0,7741	8,67 8,68	0,01

0,4794 g	Malonat	enthalten	0,1492 g Na
0,0195 g	Chlornatrium	„	0,0077 g Na
0,2406 g [1])	Formiat	„	0,0815 g Na
8,1872 g [1])	Natriumdicarboxylglutaconsäureester	„	0,5357 g Na
			0,7741 g Na

[1]) Aus der Differenz berechnet.

C) Zweites Salzgemisch (aus der Mutterlauge)
Gesamtmenge 8,9403 g

enthält an	g	im Mittel g	% der Gesamtmenge	Diff. %
Natriummalonat	0,4626 0,3948	0,4287	5,17 4,42	0,75
Natriumformiat	0,3030 0,2297	—	3,39 2,57	0,82
Chlornatrium	0,2560 0,2575	0,2568	2,86 2,88	0,02
Natrium	0,8569 —	0,8569	— —	9,58

0,4287 g Malonat	enthalten	0,1334 g Na
0,2568 g Chlornatrium	„	0,1012 g Na
0,3006 g [1]) Formiat	„	0,1018 g Na
7,9542 g [1]) Natriumdicarboxylglutaconsäureester	„	0,5205 g Na
		0,8569 g Na

In das alkoholische Destillat waren mit übergegangen: 0,3621 g Malonsäureester.

In 3,2286 g der roten Natriumverbindung, welche als Natriumisobutanhexacarbonsäureester (?) in Rechnung gestellt wurde, fanden sich 0,1721 g Na und 2,3735 g Isobutanhexacarbonsäureester.

Durch Petrolätherauszug wurden erhalten

1,28 g Isobutanester
3,79 g Malonester.

Verbleib des Malonsäureesters.

Zu	werden verbraucht Malonsäureester	
16,1416 g Natriumdicarboxylglutaconsäureester	14,6741 g	45,73 %
8,2851 g Natriummalonat	8,9562 g	27,91 „
1,28 g Isobutanester	1,2539 g	3,91 „
3,2286 g Na-Isobutanester = 2,3735 g Isobutanester frei	2,3252 g	7,25 „
Unverändert zurückgewonnen	3,7900 g	11,81 „
Mit Alkoholdampf flüchtig	0,3621 g	1,13 „
	31,3615 g	97,74 %
angewandt	32,09 g	– 2,26 %

[1]) Aus der Differenz berechnet.

Verbleib des Natriums.

Chlornatrium.		Es sind enthalten in		
der Lösung:	0,0195 g	Chlornatrium,	darin	0,0077 g Na
Salzgemisch I:	0,2568 g	„	„	0,1012 g Na
„ II:	12,3816 g	„	„	4,8785 g Na
	12,6579 g	Chlornatrium,	darin	4,9874 g Na
Natriummalonat.				
der Lösung:	7,3763 g	Natriummalonat,	darin	2,2958 g Na
Salzgemisch I:	0,4794 g	„	„	0,1492 g Na
„ II:	0,4287 g	„	„	0,1334 g Na
	8,2844 g	Natriummalonat,	darin	2,5784 g Na
Natriumformiat.				
der Lösung:	0,5050 g	Natriumformiat,	darin	0,1712 g Na
Salzgemisch I:	0,2406 g	„	„	0,0815 g Na
„ II:	0,3006 g	„	„	0,1018 g Na
	1,0462 g	Natriumformiat,	darin	0,3545 g Na
Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester.				
Salzgemisch I:	8,1872 g	Natriumdicarboxyl-glutaconsäureester,	darin	0,5357 g Na
„ II:	7,9542 g	Natriumdicarboxyl-glutaconsäureester,	„	0,5205 g Na
	16,1414 g	Natriumdicarboxyl-glutaconsäureester,	darin	1,0562 g Na
Rote Natriumverbindung.				
Erhalten:	3,2286 g		darin	0,1721 g Na
				9,1486 g Na
			angewandt	9,23 g
			gefunden	99,12 %
				− 0,88 %

Von den im ganzen gebildeten 12,6579 g Chlornatrium entstehen bei der Bildung von:

16,1414 g	Natriumdicarboxyl-glutaconsäureester	8,0419 g NaCl,	das sind	63,53 %	der Ges.-Menge
1,28 g	Isobutanester frei	0,4581 g NaCl,	„ „	3,62 „	
2,3753 g	„ gebunden	0,8495 g NaCl,	„ „	6,71 „	
1,0462 g	Natriumformiat	2,6978 g NaCl,	„ „	21,31 „	
0,0574 g	Kohlenoxyd	0,3598 g NaCl,	„ „	2,84 „	
		12,4071 g NaCl,	das sind	98,01 %	
	mithin bleiben noch übrig	0,2508 g NaCl,	„ „	1,99 „	

die bei der Bildung von 0,2117 g Orthoameisensäureester entstehen.

Weiteren Aufschluß über den Verbleib des Natriums gibt folgende Zusammenstellung:

In	ist enthalten an Natrium		Bei der Bildung entstehen gleichzeitig an Chlornatrium	welche enthalten Natrium		Demnach im ganzen zur Bildung erforderlich an Natrium	
	g	% der angewandten Menge	g	g	% der angewandten Menge	g	% der angewandten Menge
16,1414 g Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester	1,0562	11,44	8,0419	3,1686	34,33	4,2248	45,77
1,0462 g Natriumformiat	0,3545	3,84	2,6978	1,0630	11,52	1,4175	15,36
8,2844 g Natriummalonat	2,5784	27,94	—	—	—	2,5784	27,94
3,2286 g Natriumisobutanhexacarbonsäureester (= 2,3735 g freiem Ester)	0,1721	1,87	0,8495	0,3347	3,63	0,5068	5,50
1,28 g Isobutanhexacarbonsäureester	—	—	0,4581	0,1805	1,96	0,1805	1,96
0,0574 g Kohlenoxyd	—	—	0,3598	0,1418	1,54	0,1418	1,54
0,2117 g Orthoameisensäureester	—	—	0,2508	0,0988	1,07	0,0988	1,07
	4,1612	45,09	12,6579	3,9874	54,05	9,1486	99,14
				4,1612	54,09	angewandt	9,23 g
				9,1486	99,14	gefunden	9,1486 g
							— 0,86 %

Bei der Verarbeitung von 100 g Malonester sind somit entstanden:

50,30 g Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester,
32,60 g Natriummalonat,
10,06 g Natriumisobutanester = 7,40 g freiem Ester,
3,99 g freier Isobutanester,
0,18 g Kohlenoxyd,
0,66 g Orthoameisensäureester.

Über 13 g Malonester blieben unverändert.

Bei der Verarbeitung der Mutterlaugen von 532 g Malonester, die nach Verdunstenlassen des Alkohols in offenen Schalen ca. ein Jahr in verschlossener Flasche gestanden hatten, wurde bei annähernd quantitativem Isolieren der Produkte gefunden, daß sich gebildet hatten aus 100 g Malonester

12,59 g freier Isobutanhexacarbonsäureester und
2,44 g seiner Natriumverbindung = 1,79 g freiem Ester,

während

6,96 g Malonester noch in freiem Zustand vorhanden waren.

Die Gesamtmenge des entstandenen Isobutanhexacarbonsäureesters beträgt somit im ersteren Falle 11,39, im letzteren 14,38 g. Eine auch nur einigermaßen wahrscheinliche Erklärung dafür, daß die Menge des in freiem Zustande aufgefundenen Esters im zweiten Falle bedeutend größer ist als im ersten, kann nicht gegeben werden.

Schluß: Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die in dem Gemisch von Natriumalkoholat, Natriummalonester und Chloroform bei der Synthese von Natriumdicarboxylglutaconsäureester in alkoholischer Lösung verlaufenden Reaktionen sind die folgenden:

I. Die Reaktion zwischen Mononatriummalonester und Chloroform; führt zur Bildung von

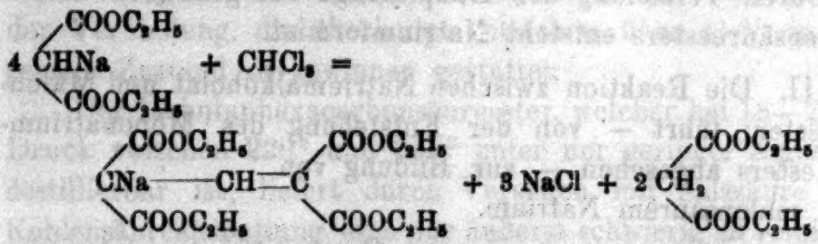
Natriumdicarboxylglutaconsäureester;

Isobutanhexacarbonsäureester, welcher zum Teil durch das anwesende Natriumalkoholat bzw. den Natriummalonester in die Natriumverbindung oder in ein Gemisch der möglichen Natriumverbindungen verwandelt wird;

freiem Malonsäureester und von

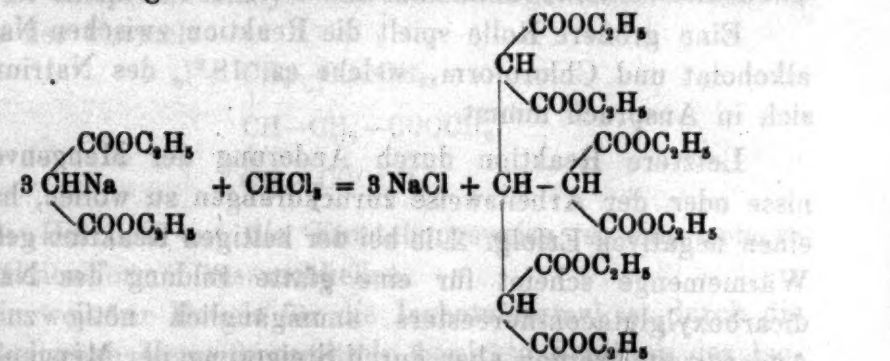
Chlornatrium.

Der nach dem Schema:



in Freiheit gesetzte Malonsäureester kann durch das anwesende Natriumalkoholat nicht wieder in Natriummalonester verwandelt werden, weil dies nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande möglich ist und ferner die Konzentration des Natriumalkoholats infolge der Nebenreaktionen sehr bald bis auf Null herabsinkt.

Die Bildung des Isobutanesters kann nach dem Schema:



vor sich gehen. Die Entstehung dieser Verbindung durch Anlagerung von Malonester an Dicarboxylglutaconsäureester bzw. durch die analoge Reaktion zwischen den respektiven Natriumverbindungen dürfte wohl hier, bei der kurzen Dauer der Einwirkung, ausgeschlossen sein. Zu entscheiden, ob eine solche Reaktion überhaupt möglich ist, ob so eine zur Darstellung des Isobutanhexacarbonsäureesters verwertbare Synthese aufgefunden werden kann, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

II. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Chloroform; führt zur Bildung von

Orthoameisensäureester und
Chlornatrium;

ferner infolge von Nebenreaktionen zur Bildung von

Kohlenoxyd und
Äther.

Durch Verseifung der Hauptmenge des gebildeten Orthoameisensäureesters entsteht Natriumformiat.

III. Die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Malonsäureester; führt — von der Entstehung des Mononatriummalonesters abgesehen — zur Bildung von

malonsaurem Natrium.

Die schlechte Ausbeute an Natriumdicarboxylglutaconsäureester rührt in erster Linie davon her, daß ca. 28 % des Malonesters der Verseifung anheim fallen und ca. 15 % aus den angeführten Gründen überhaupt nicht in Reaktion treten.

Isobutanhexacarbonsäureester und dessen Natriumverbindung entstehen in nur geringer Menge: nur ca. 11 % Malonester und ca. 8 % Natrium sind zu ihrer Bildung erforderlich.

Eine größere Rolle spielt die Reaktion zwischen Natriumalkoholat und Chloroform, welche ca. 18 % des Natriums für sich in Anspruch nimmt.

Letztere Reaktion durch Änderung der Mengenverhältnisse oder der Arbeitsweise zurückdrängen zu wollen, hat nur einen negativen Erfolg. Die bei der heftigen Reaktion gebildete Wärmemenge scheint für eine glatte Bildung des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters unumgänglich nötig zu sein. Andererseits werden aber durch Steigerung der Mengen dieser beiden Ingredienzien auch keine besseren Resultate erzielt, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß mit Erhöhung der Konzentration des Natriumalkoholats auch die Verseifungsgeschwindigkeit des Malonsäureesters wächst. Bei gänzlichem Ausschluß von Natriumäthylat entsteht zwar im Gegensatz zum Acetessigester, der „keine Spur" des analogen Körpers liefert, die gewünschte Verbindung auch, aber nur in ganz minimaler Menge.

Man muß demnach bei der ursprünglichen Darstellungsmethode bleiben. Die bisherige Arbeitsweise, den Natriumdicarboxylglutaconsäureester durch Verdunsten des Alkohols in offenen Schalen und Umkristallisieren des ausgeschiedenen Produktes zu gewinnen, ist — sofern es sich nicht um die Gewinnung der in der Mutterlauge enthaltenen Substanzen, vor allem des Natriumisobutanhexacarbonsäureesters handelt, in welchem Falle der Alkohol im Vakuum abzudestillieren ist —

zweckmäßig und vorteilhaft zu nennen, da sie von den 46 % der Verbindung, die überhaupt entstehen, über 41 % in völlig reinem Zustand zu gewinnen gestattet.

Der Isobutanhexacarbonsäureester, welcher bei 18—20 mm Druck zwischen 220° und 250° unter nur geringer Zersetzung destillierbar ist, liefert durch Verseifen mit Salzsäure unter Kohlensäureabspaltung eine nur äußerst schwierig zu reinigende Säure vom Schmelzpunkt ca. 95°. Ihr aus der wässerigen Lösung durch Fällen mit Alkohol gewonnenes Baryumsalz zeigt exsikkatortrocken den Baryumgehalt, der sich für das Baryumsalz der Isobutantricarbonsäure unter Annahme von vier Molekülen Kristallwasser berechnet. Der Methylester dieser Säure destilliert bei 23 mm Druck zwischen 180° und 185°. Er entspricht Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zufolge der Formel:

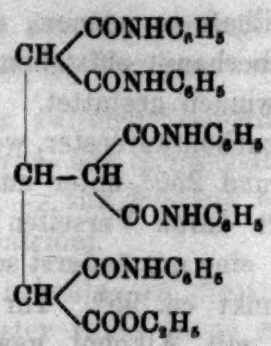
$$\begin{array}{l} CH_2-COOCH_3 \\ | \\ CH-CH_2-COOCH_3. \\ | \\ CH_2-COOCH_3 \end{array}$$

Im Hinblick auf die Entstehungsweise ist eine isomere Konstitutionsformel auszuschließen.

Ein weiterer Beweis für die Isobutanformel ist durch die von alkalischen Verseifungsmitteln bewirkte Spaltung des Isobutanhexacarbonsäureesters in Malonsäure und wenig Ameisensäure erbracht worden. Diese für eine gesättigte Kette bemerkenswerte Spaltung steht in Analogie mit dem von Bottomley und Perkin jun. beobachteten Zerfall des $\omega_2\beta_2\omega_2'$-Pentanhexacarbonsäureesters und mit der von Engelmann beobachteten Bildung von Tricarballylsäure aus $\omega_1\alpha_2\alpha'_2\omega'_1$-Pentanhexacarbonsäureester bzw. aus Dicarboxylglutarsäureester.

Die Spaltung tritt auch durch Einwirkung von Anilin bei einer, dessen Siedepunkte nahe liegenden Temperatur, ein. In geringer Menge entsteht ein bei 245° schmelzendes Anilid, dessen Zusammensetzung der Formel (s. S. 98) entspricht. Aus Mangel an Material haben weitere Beweise für das Vorliegen einer solchen Substanz sich jedoch nicht erbringen lassen.

Die von früheren Darstellungen des Natriumdicarboxylglutaconsäureesters herrührenden, im Laufe vieler Jahre an-



gesammelten Mutterlaugen waren infolge der Aufnahme von Wasser und der dadurch bewirkten Zersetzung der roten Natriumverbindung zur genauen Untersuchung dieses Körpers untauglich. Auch war die Menge der in ihnen enthaltenen Verbindung gering. Für die Vermutung, daß der Körper eine Natriumverbindung des Isobutanhexacarbonsäureesters ist, spricht erstens die Tatsache, daß das aus der Verbindung durch Ansäuern gewonnene Öl sich gegen allgemeine Reagentien ($KMnO_4$, Br, Na_2CO_3) wie Isobutanhexacarbonsäureester verhält, und daß zweitens die durch saure Verseifung des Öles erhaltene Säure nicht nur äußerlich der aus Isobutanester erhaltenen gleicht, sondern auch dieselben unlöslichen Salze gibt. Wie ein Versuch mit der einzigen zur Verfügung stehenden Menge von unter Ausschluß von Wasser gewonnener Natriumverbindung zeigte, ist begründete Hoffnung vorhanden, bei Verarbeitung größerer Mengen aus der roten Natriumverbindung reinen Isobutanhexacarbonsäureester gewinnen zu können.

Die bei den Versuchen zur Auffindung quantitativer Bestimmungsmethoden erhaltenen Resultate sind folgende.

Ameisensäure läßt sich nach der Methode von Lieben mit größter Genauigkeit bestimmen, falls man dafür sorgt, daß die Konzentration des Quecksilberchlorides 4,8 % und die der Ameisensäure 0,025—0,1 % beträgt. Ohne weiteres anwendbar ist die Methode bei Gegenwart auch von 70 % Chlornatrium. Bei Gegenwart von Malonsäure muß eine Trennung der beiden Säuren vorhergehen. Sie kann erfolgen erstens durch Abscheidung der Malonsäure als malonsaures Baryum, zweitens durch Übertreiben der Ameisensäure im Wasserdampfstrom nach Ansäuern des Salzgemisches mit überschüssiger Phosphorsäure. Malonsäure ist als solche mit Wasserdämpfen

nicht flüchtig. Wohl findet sich im Destillat Essigsäure. Die Resultate sind sehr gut. Bei Gegenwart von Dicarboxylglutaconsäureester ist eine seiner Löslichkeit in Wasser entsprechende Korrektion anzubringen. Die Resultate sind zufriedenstellend, wenn das Sättigen der Flüssigkeit mit Baryumcarbonat in der Kälte vorgenommen wird.

Nach der von Leys angegebenen Methode konnten ungeachtet vieler Bemühungen auf keine Weise auch nur irgendwie annehmbare Resultate erhalten werden.

Malonsäure läßt sich durch ihr Baryumsalz bestimmen, wenn man anstatt Wasser 60 prozent. Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Der Berechnung der Malonsäure aus dem Baryumsalz ist die Zusammensetzung $C_3H_2O_4Ba$, $^5/_6H_2O$ zugrunde zu legen; kleine Mengen reinen, bei genau 100° bis zu konstantem Gewicht getrockneten Baryummalonates zeigen einen genau dieser Formel entsprechenden Baryumgehalt. Entgegen den Angaben von Pinner und Bischoff nimmt bei 100° getrocknetes Baryummalonat bei weiterem Erhitzen bis auf 150° beträchtlich an Gewicht ab. Ameisensaures Baryum ist in 60 prozent. Alkohol hinreichend löslich, um die Genauigkeit der Bestimmung nicht zu beeinflussen. Ebensowenig ist die Gegenwart von Chlornatrium (bis 70 %) von wesentlichem Einfluß. Bei Gegenwart von Natriumdicarboxylglutaconsäureester mischt sich dem Baryummalonat Baryumsalz des Esters bei. Es ist deshalb zunächst die Summe der Baryumsalze, darauf die in ihnen enthaltene Menge Baryum zu bestimmen. Durch Rechnung findet sich alsdann die Menge der Malonsäure. Das Baryumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters kann — ebenso wie das Natriumsalz — bei 100° getrocknet werden. Es entspricht genau der Zusammensetzung: $(C_{15}H_{21}O_8)_2$ Ba.

Natriumdicarboxylglutaconsäureester läßt sich nicht mit Hilfe seines Baryumsalzes bestimmen, da es zu wenig schwer löslich ist. Titrationsmethoden, die auch in Gegenwart von Malonsäure brauchbare Resultate gegeben hätten, konnten nicht aufgefunden werden. Bei Rücktitration von Säuren mittelst Kohlensäure analog der gasvolumetrischen Rücktitration von Ulsch ist als Carbonat Calciumcarbonat zu verwenden. Eine wässerige Lösung von Natriumcarbonat läßt beim Kochen unter Durchleiten von Luft Kohlensäure entweichen.

Chloroform läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entgegen den Angaben von de Saint-Martin vollständig zersetzen. Die durch Chlorbestimmung erhaltenen Resultate sind vollkommen genau.

Die bei der Verseifung von $CHCl_3$ gebildete Ameisensäure läßt sich nach der Methode von Lieben nicht bestimmen, da die beim Erhitzen von Alkohol mit Kaliumhydrat entstehenden aldehydharzartigen Produkte mit Wasserdämpfen flüchtig sind und Quecksilberchlorid reduzieren.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXV. Zur Frage der Konstitution der Cyaninfarbstoffe;

von

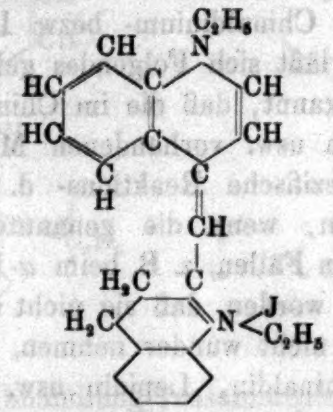
W. König.

Hinsichtlich der Struktur der in einzelnen Vertretern schon seit nahezu einem halben Jahrhundert bekannten, nicht ganz passend unter dem Gesamtnamen der Cyanine vereinigten Farbstoffe tappte man bis vor kurzem noch völlig im Dunklen. Erst im vergangenen Jahre wurde in dieser Richtung etwas Licht durch zwei von Miethe und Book[1]) veröffentlichte Abhandlungen verbreitet.

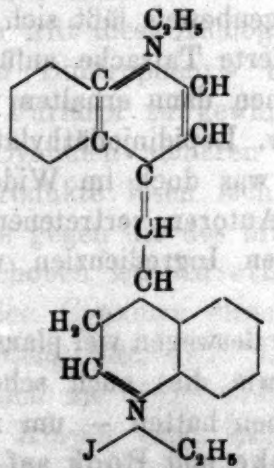
Die genannten Autoren wählten als Ausgangspunkt für ihre Untersuchungen das sogenannte Äthylrot oder Diäthylisocyanin, d. h. den Körper, der bei der Einwirkung von Alkali auf ein Gemisch von Chinolin- und Chinaldinjodäthylat entsteht. Sie wiesen nach, daß der Farbstoff nicht, wie im Hinblick auf seine Bildungsweise ursprünglich vermutet werden konnte, drei, sondern nur zwei Chinolinkerne enthält. Indem sie die Annahme machten, daß bei der Einwirkung des Alkalis zunächst einerseits Äthyl-γ-Chinolon, andererseits durch den dabei freiwerdenden Wasserstoff Äthyldihydrochinaldiniumjodid

[1]) Ber. 37, 2008; 37, 2821.

gebildet würde, welche beiden Körper sich nachher unter Austritt eines Moleküls Wasser kondensierten, erteilten sie dem Äthylrot die Struktur:



In völlig analoger Weise entwickelten sie später für das aus Chinolin- und Lepidinjodäthylat entstehende blaue Cyanin die Formel:



Gegen diese Auffassung der Konstitution sind vor kurzem von anonymer Seite Einwendungen gemacht worden[1]), die indessen Book in einer kurzen Replik zurückweisen konnte.[2])

Trotzdem scheinen auch mir die oben angeführten Strukturformeln keineswegs einwandfrei zu sein, und zwar aus folgenden Gründen:

Zunächst — und dies ist das wichtigste — erklären sie durchaus nicht, warum in dem einen Falle ein roter, im anderen ein blauer Farbstoff vorliegt. — Was sodann die

[1]) Chem. Centralbl. 1905, I, 1564.
[2]) Ber. 38, 3804.

Bildungsweise der Körper anbetrifft, so ist zwar kaum anzuzweifeln, daß intermediär auftretende Chinolone eine wichtige Rolle spielen; daß sich aber mit diesen Körpern ein partiell hydriertes Chinaldinium- bezw. Lepidiniumsalz umsetzen soll, dagegen läßt sich Folgendes geltend machen:

Es ist nicht bekannt, daß die im Chinaldin und Lepidin, im α- und γ-Picolin usw. vorhandenen Methylgruppen auch dann noch ihre spezifische Reaktions- d. h. Kondensationsfähigkeit beibehalten, wenn die genannten Basen hydriert werden. In einzelnen Fällen, z. B. beim α-Pipecolin, ist sogar direkt nachgewiesen worden, daß sie nicht mehr vorhanden ist. Das kann auch gar nicht wunder nehmen, wenn man bedenkt, daß zwar beim Chinaldin, Lepidin usw. sich in relativer Nachbarschaft zur Methylgruppe Systeme von Doppelbindungen befinden — die bekanntlich negativen Charakter besitzen — nicht aber in ihren Hydroderivaten.

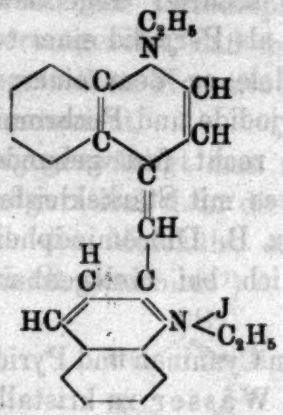
Als weiterer Gegenbeweis läßt sich die von Miethe und Book selbst konstatierte Tatsache anführen, daß die besten Ausbeuten an Cyaninen dann erhalten werden, wenn auf ein Mol. Chinaldin- bezw. Lepidinjodäthylat 2 Mol. des Chinoliniumsalzes kommen, was doch im Widerspruch steht zu der von den genannten Autoren vertretenen Auffassung, die ein Verhältnis der beiden Ingredienzien von eins zu eins als günstigstes fordert.

Es erscheint mir deswegen viel plausibler, daß die Cyanine im allgemeinen — wie dies auch schon Hoogewerff und van Dorp[1]) angegeben hatten — um zwei Wasserstoffatome ärmer sind, als Miethe und Book auf Grund ihrer Analysen annehmen. Der Unterschied zwischen den für beide Fälle berechneten und gefundenen Werten ist nämlich keineswegs so groß, als daß er nicht auf Rechnung der Versuchsfehler gesetzt werden könnte.

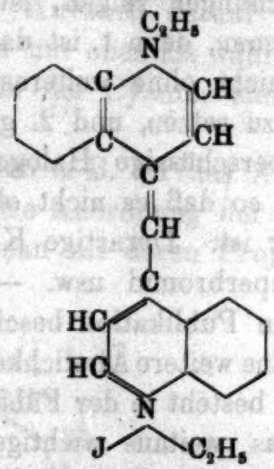
Macht man dementsprechend die Annahme, daß dem Äthylrot und dem blauen Diäthylcyanin die bezüglichen Konstitutionsformeln I und II (s. S. 103) zukommen, so erklärt sich noch eine andere Tatsache ganz ungezwungen, nämlich die, daß die von Zincke und von König aufgefundenen, in einer

[1]) Rec. trav. 2, 322; 3, 346 ff.

I.



II.



vorhergehenden Abhandlung[1]) zusammenfassend erwähnten Farbstoffe so vielerlei Ähnlichkeiten mit den Cyaninen aufweisen daß an ihrer Zugehörigkeit zu der genannten Körperklasse kaum gezweifelt werden kann.

Am deutlichsten tritt diese Analogie bei den aus sekundären Aminen und Dinitrophenyl- bezw. Cyanpyridoniumhalogenid oder aus Furfurol zu gewinnenden Farbstoffen zu tage. Gleich den Cyaninen addieren sie zwei Atome Jod. Die entstehenden Produkte lösen sich in Alkohol mit einer Farbe, deren Nüance gegen die des ursprünglichen Farbstoffs fast gar nicht verschoben ist. Miethe und Book sind der Meinung, daß bei den Cyaninen diese Jodaddition an einer Kohlenstoffdoppelbindung stattfinde. Den zunächst liegenden Gedanken, daß es sich um Perjodide handeln könne, verwerfen sie, weil die Körper nicht leicht freies Jod abgeben. Dementsprechend müßte auch bei den Dijodadditionsprodukten, welche aus den oben erwähnten Pyridinfarbstoffen erhalten werden können, eine Doppelbindung verschwunden sein. Das ist aber meines Erachtens eben deswegen nicht anzunehmen weil die Farbe durch den Additionsvorgang nicht tangiert wird während sie doch, infolge des Verlustes eines chromophoren Elementes, beträchtlich aufgehellt werden müßte. Ich bin deswegen geneigt, die fraglichen Körper doch als Perjodide anzusehen. Daß sie gegenüber dem von den genannten Autoren zum Vergleich herangezogenen Chinolinperjodid gewisse

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 555.

Abweichungen zeigen, ist nicht als scharfer Gegenbeweis anzuerkennen, denn 1. ist das letztere als Perjodid einer tertiären Base nicht ohne weiteres in Parallele zu dem einer quaternären zu setzen, und 2. gibt es Perjodide und Perbromide, die das überschüssige Halogen relativ recht fest gebunden enthalten, so daß es nicht ohne weiteres mit Stärkekleister nachweisbar ist. Derartige Körper — z. B. Dibromjodphenylpyridoniumperbromid usw. — werde ich bei Gelegenheit einer späteren Publikation beschreiben.

Eine weitere Ähnlichkeit zwischen Cyaninen und Pyridinfarbstoffen besteht in der Fähigkeit, mit Wasser zu kristallisieren.

Das weitaus wichtigste Moment jedoch, das zugunsten der Zusammenfassung der beiden Farbstoffgruppen in eine einzige angeführt werden kann, ist das beiden gemeinsame Sensibilisierungsvermögen. Man versteht darunter bekanntlich die Eigenschaft, Bromsilbergelatine für die sichtbaren Strahlen des Spektrums gleichmäßig oder wenigstens nahezu gleichmäßig empfindlich zu machen.

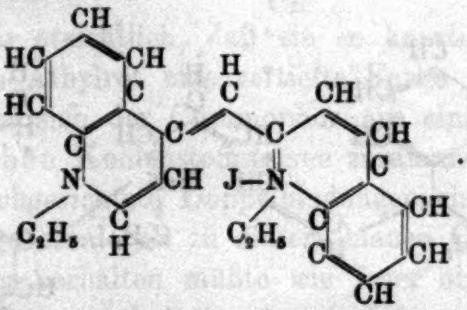
Schon vor Jahresfrist ist in dieser Hinsicht von Karl Kieser[1]) im wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabrik vormals Friedrich Bayer eine ganze Anzahl der von mir früher dargestellten Farbstoffe eingehend untersucht worden mit dem Ergebnis, daß sie fast alle — abgesehen von denen, welche Sulfo- oder Amidogruppen enthalten — mehr oder minder gute Sensibilisatoren sind. Besonders bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß der Eintritt einer Äthoxygruppe in das Farbstoffmolekül in ganz derselben Weise die sensibilisierende Wirkung günstig beeinflußt, wie dies für die roten Cyanine von E. König nachgewiesen worden ist: In beiden Fällen findet eine sehr beträchtliche Verschiebung des Maximums der Sensibilisierung nach dem roten Ende des Spektrums statt. Der aus p-Phenetidin und Cyanpyridoniumbromid dargestellte Farbstoff übertrifft sogar nach Kiesers Angaben in bezug auf den gleichmäßigen Verlauf der mit ihm erhaltenen Sensibilisierungskurve die besten Isocyanine.

Es entsteht nunmehr die Frage: Prägt sich die eben geschilderte Analogie denn auch in der Struktur der beiden Farbstoffgruppen aus? oder mit anderen Worten: Besitzen sie

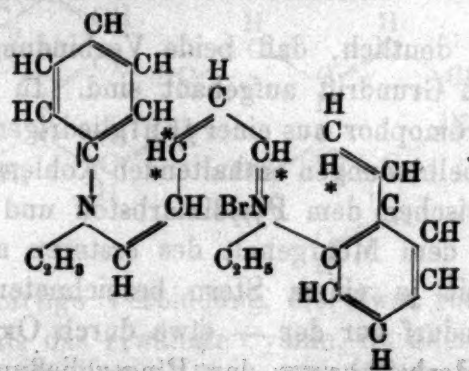
[1]) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, III, 6.

beide denselben Chromophor? Die Antwort darauf lautet: „Ja", vorausgesetzt, daß man die von mir oben als wahrscheinlich hingestellten Konstitutionsformeln der Cyanine zum Vergleich heranzieht.

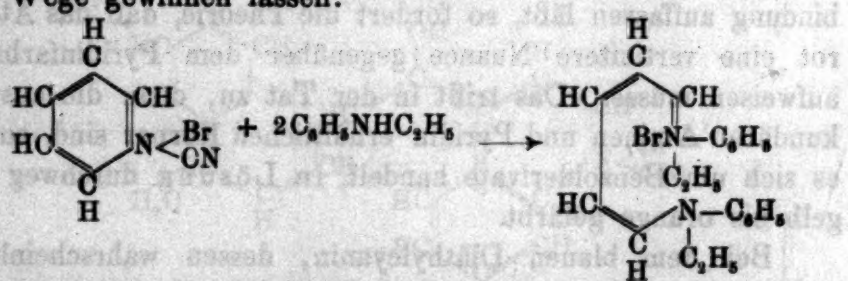
Vergegenwärtigt man sich nämlich z. B. für das Äthylrot die Konfiguration, d. h. die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, so erhält man als deren Projektion folgendes Strukturbild: [1])



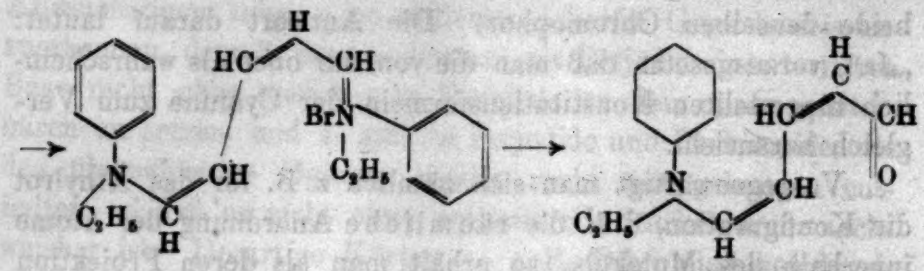
Dieses besitzt aber sein vollständiges Analogon in dem eines Pyridinfarbstoffes der Konstitution:



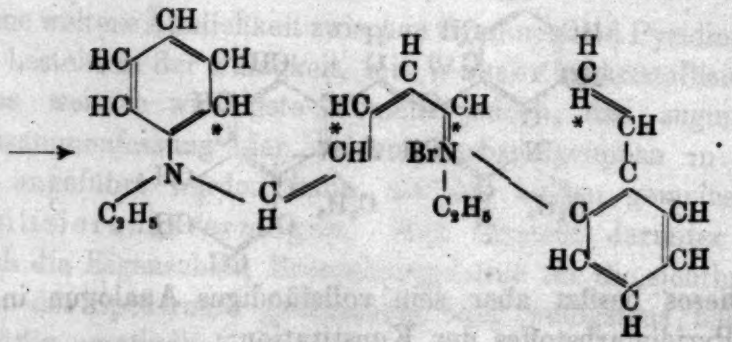
Ein solcher Körper ist zwar noch nicht dargestellt worden, er wird sich aber zweifellos auf folgendem, schematisch skizzierten Wege gewinnen lassen:



[1]) Die hier angeführte Konfiguration ist natürlich nur eine aus der Schar der möglichen. Sie erscheint aber als die plausibelste und zum Vergleich am geeignetste.

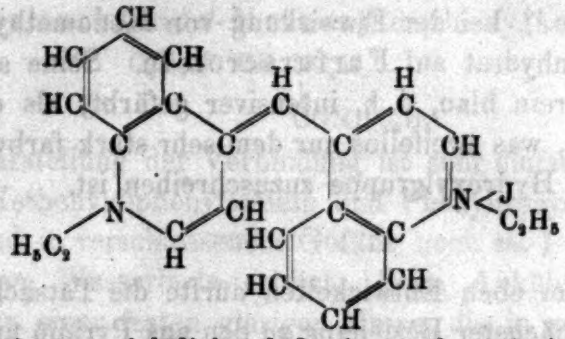


+ Monoäthyl-o-amidostyrol
+ HBr



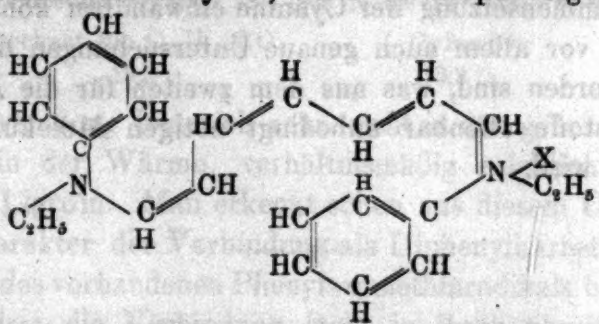
Man sieht deutlich, daß beide Verbindungen sozusagen nach demselben Grundriß aufgebaut sind. In beiden Fällen besteht der Chromophor aus einer fünfgliedrigen, zwei gleichgerichtete Doppelbindungen enthaltenden Kohlenstoffkette. Der Unterschied zwischen dem Pyridinfarbstoff und dem Äthylrot besteht nur in dem Mehrgehalt des ersteren an den vier, in der Formel mit je einem Stern bezeichneten Wasserstoffatomen. Es bedarf nur der — etwa durch Oxydation zu bewirkenden — Herbeiführung der Ringschließung an den bezeichneten Punkten, um diesen in jenes überzuführen. Da sich ein solcher Ringschluß als Erzeugung einer ideellen Doppelbindung auffassen läßt, so fordert die Theorie, daß das Äthylrot eine vertieftere Nuance gegenüber dem Pyridinfarbstoff aufweisen müsse. Das trifft in der Tat zu, denn die aus sekundären Aminen und Pyridin erhältlichen Körper sind, sofern es sich um Benzolderivate handelt, in Lösung durchweg nur gelb bis orange gefärbt.

Bei dem blauen Diäthylcyanin, dessen wahrscheinliche Formel oben angegeben wurde, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Man gibt seine Struktur am besten durch folgendes Schema wieder:

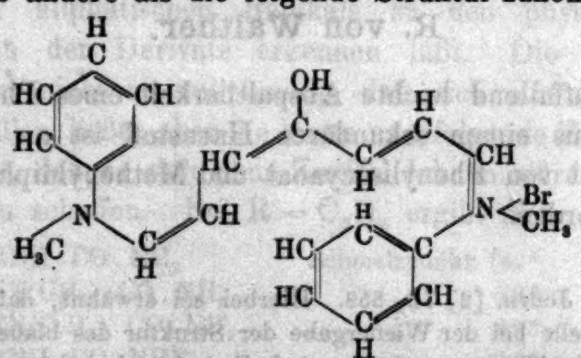


Es ist klar ersichtlich, daß ein so konstituierter Körper gegenüber dem Äthylrot eine vertiefte Farbe aufweisen muß; denn hier setzt sich der Chromophor aus einer fortlaufenden Kette von sieben Kohlenstoffatomen zusammen, die zwischen sich drei gleichgerichtete Doppelbindungen einschließen.

Das völlige Analogon zu diesem blauen Cyanin, das sich also zu diesem verhalten müßte wie jener oben besprochene Pyridinfarbstoff zum Äthylrot, wäre ein Körper folgender Konstitution:



Eine derartige Verbindung, die etwas rotstichiger gefärbt sein müßte, als das erwähnte Cyanin, ist allerdings noch nicht dargestellt, wohl aber ein Farbstoff, dem nach seiner Bildungsweise keine andere als die folgende Struktur zukommen kann:



Er ist also weiter nichts als ein Oxyderivat jenes Körpers und entsteht, wie schon in einer früheren Mitteilung kurz er-

wähnt wurde [1]), bei der Einwirkung von Monomethylanilin und dessen Bromhydrat auf Furfuracroleïn. Seine alkoholische Lösung ist rein blau, d. h. intensiver gefärbt, als die des Diäthylcyanins, was zweifellos nur dem sehr stark farbvertiefenden Einfluß der Hydroxylgruppe zuzuschreiben ist.

Aus dem eben Entwickelten dürfte die Tatsache, daß die Cyanine in nächster Beziehung zu den aus Pyridin und Furfurol bezw. Furfuracroleïn zu gewinnenden Farbstoffen stehen, zur Genüge erhellen. Immerhin darf nicht verhehlt werden, daß den obigen Darlegungen keine apodiktische Sicherheit innewohnt, da der Beweis für die dem Vergleich zugrunde gelegte Konstitution der Cyanine nur auf indirektem Wege erbracht worden ist. Völlig geklärt werden die Verhältnisse erst dann sein, wenn durch nochmalige sorgfältige Analysen die empirische Zusammensetzung der Cyanine einwandfrei konstatiert ist, und wenn vor allem auch genaue Untersuchungen darüber angestellt worden sind, was aus dem zweiten für die Entstehung der Farbstoffe offenbar unbedingt nötigen Molekül Chinolinalkyljodid wird.

LXXVI. Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin und dessen leichter Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat;

von

R. von Walther.

Die auffallend leichte Abspaltbarkeit eines Phenylisocyanatrestes aus einem sekundären Harnstoff ist an dem Additionsprodukt von Phenylisocyanat und Methenyldiphenylamidin gemacht worden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 559. Hierbei sei erwähnt, daß an der angegebenen Stelle bei der Wiedergabe der Struktur des blauen Farbstoffs mehrere Druckfehler untergelaufen sind: Zwischen dem dritten und vierten C fehlt eine Bindung, am vierten C-Atom muß OH statt H, und an dem quaternären N: CH_3 statt CH stehen.

Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin,

$$C_6H_5N{=}CH.NC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

$RN(CH_3).CO.N(CH_3)R$	Schmelzpunkt	120°
$RN(C_2H_5).CO.N(C_2H_5)R$	„	79°
$RNH.CS.NH_2$	„	153°
$RN(CH_3).CS.NH_2$	„	107°
$RN(CH_3).CS.NHCH_3$	„	114°
$RNH.CS.N(CH_3)_2$	„	134—135°
$RN(C_2H_5).CS.NH_2$	„	113°
$R.NH.CS.NH(C_2H_5)$	„	99,5°
$RN(C_2H_5).CS.NH(CH_3)$	„	67—68°
$RN(C_2H_5).CS.NH(C_2H_5)$	„	34°

Man ersieht aus der Tabelle, daß der Eintritt eines aliphatischen Radikals sofort eine sehr bemerkbare Depression des Schmelzpunktes herbeiführt; mit der Anhäufung des Radikals „Methyl" tritt eine fortschreitende Erhöhung des so erniedrigten Fusionspunktes ein, während durch die Äthylradikale eine vermehrte Herabdrückung desselben erzielt wird. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser derivierten Harnstoffe stehen selbstverständlich in Beziehung zu den Schmelzpunkten, also auch zu der Konstitution der Körper.

In dem vorliegenden Falle des Phenylazomethindiphenylharnstoffes führt die Anwesenheit des Phenylazomethinrestes einen starken Absturz des Schmelzpunktes und eine kräftige Erhöhung der Löslichkeit herbei; es läßt sich dieser Körper in Parallele stellen zum Methyldiphenylharnstoff:

$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_5$	Schmelzp.	235°
$C_6H_5NH.CO.N(CH_3).C_6H_5$	„	104°
$C_6H_5NHCO.N-C_6H_5$ $\quad\quad\quad

Versetzt man den Amidin-Harnstoffkörper mit freiem Anilin, so macht sich sofort eine Wärmeentwicklung und Reaktion bemerkbar. Wird der Ansatz nach einiger Zeit mit Benzol ausgekocht, so bleibt ein beträchtlicher Rückstand, der sich als Diphenylharnstoff erweist, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt er den Schmelzpunkt 235°. Die Formulierung der Umsetzung wäre:

$$C_6H_5N{=}CH.N(C_6H_5).CONHC_6H_5 + H\,NH.C_6H_5 .$$

Doch wäre keineswegs die Möglichkeit ausgeschlossen, daß der Vorgang folgendermaßen verlaufen sein könnte:

$$C_6H_5N{=}CH.N(C_6H_5).CONHC_6H_5 \quad C_6H_5NH\,H .$$

Letzterer Zerfall war nach dem Befund der Zerlegung mit verdünntem Alkohol der unwahrscheinliche, die Sachlage wurde einwandsfrei dadurch geklärt, daß an Stelle des Phenylisocyanats das p-Chlorphenylisocyanat auf das Methenyldiphenylamidin zur Wirkung gebracht und der so gewonnene p-Chlorphenylazomethindiphenylharnstoff mit Anilin und auch mit p-Chloranilin zersetzt wurde. Das Resultat war eindeutig, es entstand in dem einen Fall Monochlordiphenylharnstoff, in dem anderen Fall Dichlordiphenylharnstoff, demnach war in dem Ausgangsmaterial der Phenylcarbamidorest der bewegliche Teil, das Amidin der beständige.

p-Chlorphenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin,

$$C_6H_5N{=}CH.N.C_6H_5$$
$$|$$
$$CO.C_6H_4Cl\,(p) .$$

Das p-Chlorphenylisocyanat wurde auf das Methenyldiphenylamidin in derselben Weise zur Wirksamkeit gebracht, wie dies mit Phenylisocyanat schon beschrieben wurde. Die Mischung beider Körper wird über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen gebracht, dann auf dem Wasserbade noch $^1/_2$ Stunde weiter erhitzt, darauf in wenig Benzol heiß aufgenommen, diese Lösung dann mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt, worauf bei sehr kräftigem Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe die Kristallisation beginnt. Beim Umkristallisieren aus heißem Ligroïn erhält man weiße, nadelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 97°—103°. Ein schärferer Schmelzpunkt konnte nicht erzielt werden.

0,1554 g Substanz ergaben bei 751 mm Druck und 22° 17 ccm N.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3OCl$:	Gefunden:
N	12,02	12,02 %.

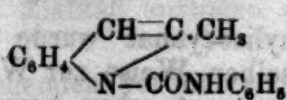
Das Derivat ist in kaltem Benzol leicht löslich, auch in heißem Ligroïn, und zeigt im übrigen das gleiche Verhalten wie der Phenylisocyanatkörper. Mit Anilin tritt auch hier schnell die Bildung des Harnstoffs ein, der durch Auskochen des Ansatzes mit Benzol und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem absoluten Alkohol leicht gereinigt werden kann: er stellt den Mono-p-Chlordiphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 238°—244° vor. Vergleichsweise aus p-Chlorphenylisocyanat und Anilin dargestellter Monochlordiphenylharnstoff glich diesem vollkommen.

Die Umsetzung des Chlorphenylazomethindiphenylharnstoffs mit p-Chloranilin bildet zu der eben erwähnten Umsetzung ein volles Analogon, es resultiert der Di-p-Chlordiphenylharnstoff, der einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt.

Das Phenylcarbamido-Methenyldiphenylamidin mit p-Chloranilin behandelt, liefert wiederum den Mono-p-Chlordiphenylharnstoff. Das gültige Schema der Umsetzung ist demnach o gendes:

$$C_6H_5N{=}CH.N(C_6H_5).CONH.C_6H_5 + H.NH.C_6H_5.$$

Die Labilität der Phenylcarbamidogruppe, die so leichte Abspaltbarkeit des Phenylisocyanats ist bemerkenswert, da die Zerlegung der Harnstoffe bei so wenig energischen Eingriffen keine normale Eigentümlichkeit ist. Man könnte daran denken, daß sich sekundäre Harnstoffe, wie der Methyldiphenylharnstoff $C_6H_5(CH_3).N.CONHC_6H_5$, ähnlich verhalten wie das Amidinderivat $C_6H_5N{=}CH.N.(C_6H_5)CONHC_6H_5$. Dies ist aber nicht der Fall, denn nach einem dahingehenden Versuch setzt sich Anilin keineswegs mit dem Methyldiphenylharnstoff um; selbst kompliziertere Harnstoffderivate, wie der Methylketylphenylharnstoff



gehen diese Reaktion nicht ein, wie konstatiert wurde.

Da die Phenylisocyanatreaktion häufig zu Konstitutionsbestimmungen Anwendung findet, so ist vielleicht vorliegender Hinweis auf eine mögliche Beweglichkeit des Isocyanatrestes in manchen Fällen von Wert.

Dresden, im Januar 1906.

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Zehnte Mitteilung.)

Bevor ich auf meine weitere Untersuchung von Flechten, die im Folgenden mitgeteilt wird, eingehe, möchte ich mir erlauben, einige Bemerkungen von Zopf über Chrysocetrarsäure und Rhizocarpsäure zu ergänzen.

1. Chrysocetrarsäure.

In betreff dieser Säure sagt Zopf[1]) wörtlich:

„Die Prioritätsansprüche, welche O. Hesse bezüglich des Namens „Chrysocetrarsäure" erhoben hat, sind unberechtigt, denn die Bezeichnung „Pinastrinsäure" ist bereits im Jahre 1892 aufgestellt worden. (Siehe Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, Heft 1, Felix 1892). Selbst meine spätere Mitteilung über die Pinastrinsäure (Ann. 284, 107) ist früheren Datums wie die erste Hessesche Notiz, die in demselben Bande der Annalen erst auf Seite 177 zu finden ist. Der Herr Redakteur der Annalen hat übrigens Hesse in einer besonderen „die Redaktion" unterzeichneten Bemerkung (Ann. 284, 176) auf jene meine Priorität aufmerksam gemacht."

Hierzu habe ich zu bemerken, daß meine, von Zopf erwähnte „Notiz" am 12. Oktober 1894 bei der Redaktion der Annalen[2]) einlief, daß aber zu dieser Zeit der genannten Redaktion Zopfs „spätere Mitteilung über die Pinastrinsäure (Ann. 284, 107)" noch nicht vorlag, jedenfalls aber, infolge der Antwort, welche ich am 19. Oktober 1894 auf ein

[1]) Ann. Chem. 338, 48, Anmerkung.
[2]) Ann. Chem. 284, 157.

Schreiben von Hrn. Prof. Volhard, datiert vom 16. Oktober 1894, gab, bald einlief, vielleicht erst verfaßt wurde.

Um wenigstens für diese Mitteilung den Schein der Priorität zu retten, wurde sie offenbar meiner Mitteilung vorangestellt, während das Einlaufsdatum derselben, das wir bei den Zopfschen Mitteilungen in den Annalen sonst stets vermerkt finden, in diesem Falle aus leicht zu erratenden Gründen weggelassen wurde. Übrigens erschienen beide Mitteilungen in einem und demselben Doppelhefte der Annalen, also zu gleicher Zeit.

Ich erlaube mir noch beizufügen, daß Volhard in dem erwähnten Schreiben mich nicht nur auf die oben erwähnte Mitteilung von Zopf in dessen „Beiträgen zur Physiologie usw." aufmerksam machte, die, mir gänzlich unbekannt, trotz meiner energischen Bemühungen, auch nicht in Stuttgart aufzutreiben waren, sondern auch wünschte, daß ich meine Mitteilung über Chrysocetrarsäure zurückziehen möchte, weil ihm diese Säure zufolge der von mir dafür aufgestellten Formel sehr unrein zu sein scheine, was mit der Pinastrinsäure von Zopf nicht der Fall sein könne. Da ich aber keinen Anhalt für die Richtigkeit dieser Meinung finden konnte, so ersuchte ich Volhard, meine Mitteilung, wie sie ist, abdrucken zu lassen, sie aber mit einer Anmerkung zu versehen, in welcher auf die obengenannte Mitteilung von Zopf hingewiesen und der Zukunft anheimgestellt werde, zu entscheiden, ob Zopf oder ich mit reinem Material arbeitete.

Die weiteren Untersuchungen des Gegenstandes haben nun dargetan, daß das von mir analysierte Material, wie ich auch nicht anders erwartete, vollkommen rein war, während von Zopfs Pinastrinsäure, nach den betreffenden analytischen Belegen zu urteilen, das nicht gesagt werden kann. Daß auch die „Pinastrinsäure vom Jahre 1892" keine einheitliche Substanz war, gibt Zopf 1894 selbst zu.

Somit bezieht sich der Name Chrysocetrarsäure auf eine ganz bestimmte Säure, welche aus mehreren Cetrarien dargestellt wurde, in goldgelben Kristallen aus ihren Lösungen anschießt und nach der Formel $C_{19}H_{16}O_8$ zusammengesetzt ist. Dieser Name wurde vor mir von niemand für diese Säure gebraucht. Auch war vorher eine Flechtensäure von der

Formel $C_{19}H_{16}O_6$ unbekannt. Dagegen bezeichnete der Name Pinastrinsäure, der 1892 erstmals im Druck erschien, ein Gemenge, das mehr oder weniger aus Chrysocetrarsäure bestand. Zopf bemüht sich nun, an Stelle dieses Gemenges die von mir 1884 entdeckte Chrysocetrarsäure zu setzen, wie aus dessen oben angeführter Reklamation hervorgeht. Ich glaube, mich für jetzt auf diese Bemerkungen beschränken zu sollen und verweise im übrigen auf meine in dies. Journ. [2] 57, 307 enthaltenen ausführlichen Untersuchung der fraglichen Säure.

2. Rhizocarpsäure.

Die Rhizocarpsäure wurde von Zopf[1]) aus einem *Rhizocarpon* zuerst dargestellt, dann von mir aus mehreren Formen von *Rhizocarpon geographicum*[2]) abgeschieden, in welchen sie teils von Parellsäure, teils von dieser Säure und von Rhizonsäure (Barbatinsäure), bisweilen auch von Rhizocarpinsäure begleitet wird. Außerdem habe ich die Rhizocarpsäure noch aus *Acolium tigillare*, *Gasparrinia medians* und einmal aus *Gasparrinia elegans* erhalten. Das mir zur näheren Untersuchung der Rhizocarpsäure dienende Material wurde aus der geographischen Flechte dargestellt und war deshalb in allen Fällen von Parellsäure zu trennen, was, wie ich früher zeigte, sehr bequem und leicht dadurch bewerkstelligt werden kann, wenn die betreffende Ätherlösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen wird, wobei die Parellsäure in letztere Lösung übergeht, die Rhizocarpsäure dagegen im Äther gelöst bleibt. Selbstverständlich wird man sich davon überzeugen müssen, ob bei einmaliger Waschung der Ätherlösung alle Parellsäure herausgelöst wurde, andernfalls müßte diese Procedur mit neuen Mengen Kaliumbikarbonatlösung wiederholt werden, bis das bezeichnete Ziel erreicht ist.

Zopf[3]) hat nun zwar dieses Verfahren der Trennung der beiden fraglichen Säuren unlängst in Anwendung gebracht, aber versäumt, sich davon zu überzeugen, daß er fragliches Ziel erreicht habe, und schließt aus dieser Unterlassung, daß

[1]) Ann. Chem. 284, 114.
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 510, 526.
[3]) Ann. Chem. 338, 35.

meine Säure, die nur einmal aus Alkohol umkristallisiert wurde, noch Parellsäure enthielt wie seine Säure, die er nun erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten konnte.

Einen Beweis für die Richtigkeit seiner Behauptung glaubt auch Zopf in der Differenz der analytischen Resultate zu finden, die ihm jetzt geliefert wurden, gegenüber denen, die von mir erhalten waren. Auch stimmen die bezüglichen Resultate, welche Zopf von seinem jetzigen Analytiker geliefert wurden, mit denen, welche ihm früher Henke lieferte, sehr gut überein, worin er glaubt eine Bestätigung der früher von ihm beigebrachten Formel $C_{13}H_{10}O_3$ zu erblicken, die er nun in $(C_{13}H_{10}O_3)_n$ abändert, wobei $n = 2$ sein soll.

Nicht minder gut stimme auch die Formel $C_{38}H_{28}O_9$ zu diesen Resultaten, wonach die Rhizocarpsäure eine Verbindung von Äthylpulvinsäure und Pulvinsäureanhydrid sein soll, wobei freilich Zopf[1]) die Tatsache übersieht, daß er bei der Einwirkung von einer großen Menge Essigsäureanhydrid auf Rhizocarpsäure neben Pulvinsäureanhydrid stets einen weißen, bei 88° schmelzenden Körper erhielt, während das genannte Anhydrid nur aus der eventuell entstandenen Äthylpulvinsäure entstanden sein konnte.

Daß aber auch die Formel $(C_{13}H_{10}O_3)_2$ für die Rhizocarpsäure völlig unzutreffend ist, dürfte aus meiner bezüglichen Untersuchung, worüber ich früher[2]) berichtete, zur Genüge hervorgehen.

Was speziell die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Rhizocarpsäure betrifft, so habe ich bei Anwendung eines erheblichen Überschusses von Essigsäureanhydrid zuerst Acetylrhizocarpsäure, dann Pulvinsäureanhydrid erhalten, während der bei 88° schmelzende farblose Körper nicht beobachtet werden konnte. Möglich, daß letzterer Körper flüchtig ist, und da die betreffenden Lösungen offen eingedunstet wurden, sich der Beobachtung entzog. Wird die Rhizocarpsäure mit Kalilauge gekocht, so wird aus der Säure Alkohol entbunden und sollte, wenn diese Säure wirklich eine Verbindung von

---

[1]) Ann. Chem. 284, 116.

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 511.

Äthylpulvinsäure und Pulvinsäureanhydrid wäre, Pulvinsäure entstehen. Letzteres ist aber nicht der Fall, sondern die Rhizocarpsäure wird dabei einfach verseift und in Norrhizocarpsäure, $C_{26}H_{18}O_7$, übergeführt. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn anstatt Kalihydrat Barythydrat genommen wird. Man mag das Kochen mit Barytlösung noch so lange fortsetzen, immer bleibt die Reaktion bei der Bildung von norrhizocarpsaurem Baryt stehen. Daraus folgt nun, daß die Bildung von Pulvinsäureanhydrid unter den obengenannten Verhältnissen auf einer tief eingreifenden Reaktion beruht, denn wenn wirklich die Pulvinsäure in der Norrhizocarpsäure noch lose gebunden vorläge, so müßte bei deren Behandlung mit Barythydratlösung, und zwar beim Kochen damit, neben Oxalsäure α-Tolylsäure entstehen; letztere Säure bildet sich aber erst, wenn die Rhizocarpsäure mit überschüssigem Barythydrat im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 120° erhitzt wird, wohl nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Rhizocarpsäure}}{C_{26}H_{17}O_6.(OC_2H_5)} + 4H_2O = C_2H_5.OH + 2CO_2 + 3\underset{\alpha\text{-Tolylsäure.}}{C_8H_8O_2}$$

Usnea longissima. Ach.

In dieser Flechte wurde von mir[1]) neben d-Usninsäure Barbatinsäure nachgewiesen und dieses Resultat von Zopf[2]) bestätigt. Zu den beiderseitigen Untersuchungen diente Material, welches an mehreren Orten Deutschlands gesammelt worden war. Von Interesse war es daher, diese Flechte aus einer unserer Kolonien, aus Deutschostafrika, zu untersuchen. Herr Dr. Braun in Amani hat nun die große Güte gehabt, für mich fragliche Flechte in dem tropischen Regenwalde bei Amani, wo sie in meterlangen Exemplaren von Laubbäumen herabhängt, zu sammeln.

Die gröblich zerschnittene Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert, wobei nach der etwa 6 Stunden lang anhaltenden Extraktion eine weiße Kristallisation (A) sich abzuscheiden begann. Nach weiteren 6 Stunden war die Extraktion der Flechte beendet und wurde nun die fragliche Ab-

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 237. Vorläufige Mitteilung darüber: Ber. 30, 357
[2]) Ann. Chem. 324, 59.

scheidung von der ätherischen Lösung getrennt. Letztere Lösung wurde hierauf mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen und die nunmehrige Ätherlösung destilliert, wobei ein reichlicher kristallinischer Rückstand (B) blieb. Die bezeichnete Kaliumbikarbonatlösung hatte sich bei dem Waschen rötlich gefärbt, schied jedoch selbst beim stundenlangen Stehen nichts Kristallinisches ab, gestand aber sofort zu einem kristallinischen Magma, als in dieselbe fein gepulvertes Kochsalz eingetragen wurde. Nach 12stündigem Stehen wurde diese Kristallabscheidung (C) von der Mutterlauge, welche gefärbt war, jedoch nichts Bemerkenswertes enthielt, getrennt und aus der Kristallmasse mittels Salzsäure und Äther die betreffende Säure abgeschieden, welche beim Verdunsten des Äthers als weiße Kristalle zurückblieb.

Was nun die Fraktion A betrifft, so enthielt dieselbe bisweilen Spuren von Usninsäure, von welcher sie leicht beim Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff getrennt werden konnte. Der hierbei bleibende Rückstand wurde sodann in heißem Alkohol gelöst, aus welchem sich die Flechtensubstanz, eine Säure, in hübschen weißen Nädelchen abschied. Die Untersuchung ergab, daß diese Säure identisch mit Ramalinsäure war. Wie jene Säure, so gab auch die von jetziger Herkunft beim Erhitzen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure eine blaue Färbung der Lösung, welche aber bei dem mehrere Tage dauernden Erhitzen wieder verschwand, indem sich braune Flocken aus der Lösung abschieden.

0,1107 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2338 g CO_2 und 0,0389 g H_2O.

Dieses Resultat führt zur einfachsten Formel $C_{18}H_{14}O_9$, welche aber vielleicht zu vervielfachen, $nC_{18}H_{14}O_9$, sein dürfte.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_9$:	Berechnet für Säure aus *Usnea*:	*Ramalina*:[1])
C	57,73	57,67	57,45 %
H	3,77	3,82	4,12 „ .

Die Ramalinsäure hat darnach die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die Protocetrarsäure, von welcher sich diese Säure aber durch die Form und Löslichkeit deutlich

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 25.

unterscheidet, so daß die Möglichkeit der Identität der beiden Säuren, auf welche Zopf[1]) unlängst hinwies, völlig ausgeschlossen erscheint. Sehr wahrscheinlich ist aber, daß die Ramalinsäure, außer in den beiden Flechtenspezies, noch in anderen Flechten vorkommt und dann wohl die eine für die andere Säure genommen werden könnte, wenn dieselben nicht genau beobachtet werden.

Ich hatte angegeben, daß die Ramalinsäure zwischen 240° und 245° zu einer schwarzen Masse schmelze. Diese Angabe ist insofern nicht richtig, als die Masse bei 245° nicht eine geschmolzene, sondern eine verkohlte, schlackige Masse ist. Zopf meint nun, diese Veränderung der Ramalinsäure finde nicht erst zwischen 240° und 245° statt, sondern bereits 10 Grad tiefer, zwischen 230° und 235°. Zu dieser „Berichtigung" habe ich zu bemerken, daß diese Verkohlung ganz von der Zeit des Erhitzens abhängt; bei normalem Erhitzen findet man 240°—245°, bei ziemlich langsamem Erhitzen 230° bis 235°, und wenn noch langsamer erhitzt, sogar noch mehrere Grad unter 230°. Jene Berichtigung ist also in ihrer Art hinfällig.[2])

---

[1]) Ann. Chem. **340**, 306.

[2]) Zopf behauptet Ann. **340**, 304, daß ich erst durch seine Mitteilung Ann. **297**, 308 auf diese Säure aufmerksam gemacht worden sei, indem er beifügt, daß er damals darauf hinwies, daß in dem ätherischen Extrakt der Flechte noch ein zweiter, aber farbloser, kristallinischer Körper vorhanden sei, dessen Beschreibung er sich für später vorbehalten habe. In jener Mitteilung heißt es aber: „ich (Zopf) fand verschiedene Körper vor, einen gelbgrünen und einen farblosen." Von dem letzteren Körper, der hier in Frage kommen könnte, liegt nur die Angabe vor, daß er „farblos" sei, sonst nichts weiter, also auch nicht, daß er kristallinisch gewesen sei, wie Zopf jetzt nachträglich anführt, und daß sich Zopf die weitere Untersuchung desselben für später vorbehalten habe. Hierzu habe ich zu bemerken, daß meine Untersuchung ausschließlich nur die Fortsetzung meiner 1859 begonnenen Untersuchung ist, worüber auch in Ann. **117**, 344 (1861) berichtet wurde. Die damals bei Ellershausen (bei Göttingen) auf Eichen gesammelte Flechte ergab in dem Vorversuche mit Äther neben Usninsäure eine in weißen Nädelchen kristallisierende Säure in erheblicher Menge, die freilich, als die Flechte mit Kalkmilch behandelt wurde, nicht mehr beobachtet wurde. Spätere Versuche, zu welchen in den achtziger Jahren bei Hohenheim und 1900 bei Todtmoos gesammelte Flechte diente, ergaben neben Usninsäure offenbar die gleiche, in weißen Nädelchen

Hinsichtlich der Fraktion B habe ich anzuführen, daß dieselbe im wesentlichen aus d-Usninsäure bestand und als Beimengung sehr geringe Mengen der in der Fraktion C enthaltenen Säure zurückhielt, welche beim einmaligen Aufkochen mit Alkohol in die Lösung überging. Die nunmehrige Säure wurde aus heißem Eisessig umkristallisiert, schmolz jetzt bei 196° und zeigte bei $c = 2$, $t = 15°$ in Chloroform $[\alpha]_D = + 495{,}4°$. Die fragliche Säure ist also d-Usninsäure, der Gehalt der fraglichen Flechte davon nicht unbedeutend.

Der dritte Bestandteil unserer Flechte wurde, wie oben angeführt, in Form des Natriumsalzes gewonnen, aus welchem derselbe mittels Salzsäure und Äther abgeschieden wurde. Eine kleine Menge dieser Säure findet sich auch in der Fraktion B vor, welche in der betreffenden alkoholischen Lösung bleibt und hieraus zweckmäßig an Natrium gebunden gewonnen wird. Der bei der Destillation der Ätherlösung, in welche fragliche Säure übergeführt wurde, bleibende weiße kristallinische Rückstand wird zweckmäßig in heißem Alkohol oder Eisessig gelöst und dazu bis zu beginnender Kristallisation heißes Wasser gebracht, worauf die Säure sich in hübschen weißen Nadeln abscheidet, die kein Kristallwasser enthalten.

I. 0,2308 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,540 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.
0,2275 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,290 g AgJ.

II. 0,2138 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,498 g CO_2 und 0,113 g H_2O.
0,2225 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,2795 g AgJ.

III. 0,2085 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,477 g CO_2 u. 0,1085 g H_2O.

---

kristallisierende Säure, nur jedoch in geringerer Menge, bis es mir möglich wurde, bei Wildbad eine größere Menge der fraglichen Flechte zu sammeln, um die bereits vor mehr als 40 Jahren begonnene Untersuchung zu Ende zu führen. Ich bedaure daher sehr, daß Zopf mit seiner übrigens dürftigen Anregung über ein Generationsalter zu spät kam. Übrigens enthält diese Flechte neben der fraglichen Säure noch einen anderen „weißen" Körper, mit dessen Untersuchung ich mich nicht befaßt habe, da ich davon viel zu wenig erhielt. Wird die Flechte nämlich nach der Behandlung mit Äther am Rückflußkühler mit Aceton behandelt, so scheidet sich fraglicher Körper in weißen Flocken ab.

Hieraus folgt nun für diese Säure, welche ich aus den unten näher angegebenen Gründen Dirhizoninsäure nenne, die Formel $C_{20}H_{22}O_7 = C_{18}H_{16}O_5.(OCH_3)_2$.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_5.(OCH_3)_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	64,14	63,81	63,47	63,92 %
H	5,92	5,69	5,91	5,96 „
OCH_3	16,58	16,85	16,59	— „.

Die Formel der Dirhizoninsäure unterscheidet sich von jener der Barbatinsäure durch einen Mehrgehalt von einem Methoxyl. Wird der Rückstand, welcher bei der Behandlung der Säure mit Jodwaserstoffsäure nach dem Verfahren von Zeisel erhalten wird, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer durch Natriumdisulfit entfärbt, so hinterläßt nun der Äther bei seiner Destillation einen rasch kristallisierenden Rückstand, welcher aus Betorcinol besteht. Daß hier Betorcinol vorliegt, wurde außer aus seiner Form und seinem bei 162° liegenden Schmelzpunkt, insbesondere durch sein Verhalten zu Vanillinsalzsäure[1]) erkannt, wobei eine prächtig blutrote Lösung entstand. Es war also kein Orcin zugegen, da bei Anwesenheit von Orcin eine kirschrote Fällung entstanden wäre. Während also die Barbatinsäure, wie ich früher[2]) zeigte, ein Kondensationsprodukt von gleichen Molekülen Betorcinolcarbonsäure und Rhizoninsäure ist, ist die Dirhizoninsäure ein solches Produkt von 2 Mol. Rhizoninsäure.

Die Dirhizoninsäure bildet kleine weiße wasserfreie Nadeln, welche bei 189° unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig lösen, namentlich in der Wärme. Wird heißes Wasser zu der Auflösung in heißem Alkohol, Aceton oder Eisessig gebracht, so erfolgt sofortige Abscheidung der Säure in kleinen Nadeln. Auch in Chloroform und Benzol löst sich die Säure beim Erwärmen etwas, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff, nicht in Ligroïn oder Wasser. Ihre alkoholische Lösung reagiert sauer, ist optisch inaktiv und neutralisiert Alkalien vollständig; mit wenig Eisenchlorid gibt sie eine prächtig blaue Färbung, mit Chlor-

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 500.
[2]) Daselbst [2] 68, 15.

kalklösung dagegen keine Färbung. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst sie sich leicht, jedoch scheiden sich aus der Auflösung in Natronlauge allmählich Kristalle des Natriumsalzes aus. Bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge ergab sich in einem Falle $M = 362$, in einem anderen 366, während die obige Formel M zu 374 ergibt. Wird die Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat, in Wasser gelöst, gekocht, so verwandelt sich dieselbe in ihr Baryumsalz ohne die geringste Veränderung, wenn das Kochen der Lösung nur eine halbe Stunde anhält; wird aber das Kochen lebhaft 6 Stunden lang fortgesetzt, dann zersetzt sich das Baryumsalz zum geringen Teil in kohlensauren Baryt und Betorcinolmethyläther $C_8H_9O.OCH_3$, welcher die gleiche Reaktion mit Vanillinsalzsäure zeigt wie das Betorcinol, jedoch sich wesentlich leichter in Wasser löst und schwieriger daraus (in kleinen Nadeln) kristallisiert als dieses. Die große Beständigkeit, welche die Dirhizoninsäure gegenüber dem Barythydrat zeigt, würde eventuell gestatten, Barbatinsäure neben Dirhizoninsäure nachzuweisen, wobei allerdings die Barbatinsäure zersetzt wird. Will man aber auch diese Säure gewinnen, so hat man nur nötig, das Gemisch in der Wärme mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge zu neutralisieren, worauf beim Erkalten das barbatinsaure Kalium kristallisiert, während die Dirhizoninsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Salze der Dirhizoninsäure. Wie sich aus den oben angeführten Daten ergibt, ist die fragliche Säure einbasisch und enthält dementsprechend nur eine Carbohydroxylgruppe.

Kaliumsalz. Dasselbe wird durch Neutralisation der Säure mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge in der Wärme erhalten und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung auf ein kleines Volumen schließlich in weißen Nadeln ab, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, nicht in Äther lösen.

0,374 g lufttrocknes Salz gaben bei 100° 0,0285 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,0785 g SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_7K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	8,72	9,12 %
$2H_2O$	8,03	7,61 „ .

Natriumsalz, durch Neutralisation der Säure mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge in der Wärme erhalten, scheidet sich beim Erkalten in kleinen weißen, gestreckten Blättchen ab, deren Längsseiten meist abgerundet sind, so daß die Kristalle schiffförmig erscheinen. Es löst sich sehr leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser.

0,2855 g Substanz gaben bei 100° 0,0235 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,0475 g SO_4Na_2.

	Berechnet für $C_{20}H_{21}O_7Na + 2H_2O$:	Gefunden:
Na	5,45	5,40 %
$2H_2O$	8,53	8,23 „ .

Das Baryumsalz, durch Fällung der heißen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, bildet zarte mikroskopische Nadeln, welche in heißem Wasser wenig löslich, in kaltem Wasser aber nahezu unlöslich sind.

0,255 g gaben bei 120° 0,0115 g H_2O und beim Verbrennen 0,0645 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
Ba	14,96	14,88 %
$2H_2O$	3,92	4,47 „ .

Das Calciumsalz, in analoger Art wie das vorstehende Salz erhalten, bildet ebenfalls kleine weiße Nadeln, welche sich kaum in kaltem, etwas mehr in heißem Wasser lösen.

0,308 g Substanz gaben bei 120° 0,0187 g H_2O und beim Verbrennen 0,046 g SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{20}H_{21}O_7)_2Ca + 3H_2O$:	Gefunden:
Ca	4,75	4,49 %
$3H_2O$	6,07	6,07 „ .

Das Kupfersalz. Wird die heiße wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit einer wäßrigen Lösung von Kupfervitriol vermischt, so entsteht zunächst eine ockerfarbene flockige Fällung, welche allmählich dicht, kristallinisch wird. Nach der Trennung von der Mutterlauge ändert aber das Salz seine Farbe in Blaugrün und bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, kleine, fast elliptisch kontourierte Blättchen, welche an den Längsseiten meist sägeförmig gezackt sind. Das Salz löst sich kaum in kaltem Wasser und ist in der letzteren Form wasserfrei.

0,2152 g, bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,0213 g CuO.

	Berechnet für $(C_{20}H_{21}O_7)_2Cu$:	Gefunden:
CuO	9,83	9,89 %.

Ich schließe damit meine Mitteilung über Dirhizoninsäure und bemerke nur noch, daß ich die Untersuchung dieser Säure, sobald neues Flechtenmaterial eingetroffen sein wird, fortsetzen werde.

Usnea barbata var. hirta (L.) Fr.

Diese Flechte ist von mir sowohl, wie neuerdings von Zopf, wiederholt untersucht worden und wurden darin folgende Substanzen gefunden:

von mir[1]) in der Flechte von ceylonischen Chinarinden d-Usninsäure, Usnarsäure, Barbatinsäure und Usnarin, in der von bolivianischen Chinarinden dagegen nur d-Usninsäure und Barbatinsäure, von Zopf[2]) in der gleichen Flechte, welche von einem Bretterzaun stammte, hingegen d-Usninsäure, Hirtinsäure, Hirtellsäure, Alectorsäure und Atranorin. Bezüglich der Hirtinsäure vermute ich, daß dieselbe aus dem Substrat in die Flechte gelangte und zu ihrer Darstellung der betreffende Bretterzaun besser geeignet wäre, als die Flechte selbst; wenigstens war es mir möglich, aus altem Holz (von Bretterzäunen) eine fettige Säure darzustellen, welche viel Ähnlichkeit mit der Hirtinsäure von Zopf hat. Dabei möchte ich aber bemerken, daß ich auf die Untersuchung dieser Säure, die möglicherweise von Leprarien herrührt, verzichte.

Was dann das Usnarin betrifft, welches ich außer in obengenannter Usnee, noch in anderen Varietäten der *Usnea barbata* antraf, so stimmt dasselbe in seinen Eigenschaften mit dem inzwischen von Zopf in der einheimischen Bartflechte aufgefundenen Atranorin überein. Eine kleine Probe von Usnarin, dessen Schmelzpunkt anfänglich gegen 180° gefunden wurde, zeigte nach dem einmaligen Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzp. 184°—185° und dabei dieselbe violette Färbung an den Wandungen des Schmelzröhrchens, wie das Atranorin, für welches diese Eigenschaft der Färbung cha-

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 539; 68, 12.
[2]) Ann. Chem. 327, 327.

rakteristisch ist. Das Usnarin ist daher nichts anderes als Atranorin und daher der Name Usnarin zu streichen.

Die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte stammte von Chinarinden, und zwar 1. von San Thomé, einer Insel an der Westküste von Afrika, und 2. von Sothupara, einer Cinchonaplantage auf der Ostküste von Madras.

1. *Usnea barbata var. hirta* von San Thomé.

Diese Flechte gab bei der Ätherextraktion eine bedeutende Abscheidung A. Die Ätherlösung wurde sodann von dieser Abscheidung getrennt, mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat genügend gewaschen und dann der Äther für sich abdestilliert, wobei ein kristallinischer Rückstand blieb, der im wesentlichen aus d-Usninsäure bestand, jedoch frei von Atranorin, Ceratin oder Barbatin war.

Die Abscheidung A schmolz gegen 200°, allein unvollkommen; Tetrachlorkohlenstoff nahm daraus beim Erwärmen einen nicht unbedeutenden Anteil an d-Usninsäure auf und hinterließ einen weißlichen kristallinischen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus heißem Eisessig mikroskopisch kleine Kristalle ergab, die in ihren Eigenschaften vollkommen mit denen der Usnarsäure übereinstimmten, so daß es keinem Zweifel unterliegen konnte, daß in diesen Kristallen Usnarsäure vorliege.

Was dann die Substanzen betrifft, welche der Ätherlösung (s. oben) durch Kaliumbikarbonatlösung entzogen wurden, so wurde die letztere Lösung, welche durch gelatinöse Flocken getrübt, sowie zudem braun gefärbt war, mit Salzsäure übersättigt und die Fällung an Äther übergeführt. Die Ätherlösung wurde sodann bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei sich eine reichliche Kristallisation abschied, von welcher die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge getrennt wurde. Letztere Lösung wurde noch mit Äther versetzt und mit Kaliumbikarbonatlösung geschüttelt, wobei sich eine bräunlich gelatinöse Masse eines Kaliumsalzes ausschied, das von der Mutterlauge getrennt, mit Salzsäure zersetzt, nun an Äther eine Säure übergehen ließ, welche beim Verdunsten des Äthers nur als bräunlicher, vollkommen amorpher Rückstand zurückblieb. Da es nicht

gelang, diese Säure in eine leicht zu beurteilende Form überzuführen, wurde von der Untersuchung derselben abgesehen.

Die oben bezeichnete Kristallisation, welche zum Teil von amorphen Massen durchsetzt war, wurde nun in Aceton gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und dann noch mit etwas heißem Wasser versetzt; bei der langsamen Verdunstung dieser Lösung schieden sich zuerst schöne farblose Prismen ab, dann braune Öltröpfchen. Sobald die Abscheidung der letzteren Substanz begann, wurden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und diese Substanz zweimal aus verdünntem heißem Aceton umkristallisiert. Die so erhaltene Säure, welche ich nach der Abstammung der Flechte Santhomsäure nennen möchte, bildete nun prächtige farblose Prismen, welche bei 166° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Santhomsäure löst sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton und kristallisiert aus den beiden letzteren Solventien auf Zusatz von heißem Wasser in schönen farblosen glasglänzenden Prismen. Auch in heißem Wasser löst sich die Säure ziemlich leicht, aus welchem sich dieselbe beim Erkalten in zarten weißen Nadeln abscheidet. Die alkoholische Lösung der Santhomsäure reagiert deutlich sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid tintenartig schwarzblau, mit wenig Chlorkalklösung blauviolett. Die Santhomsäure kristallisiert wasserfrei.

0,119 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,275 g CO_2 und 0,0725 g H_2O.

Da die Santhomsäure bei der Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilaug $M = 210$ ergab, so folgt hieraus für diese Säure die einfache Formel $C_{11}H_{14}O_4$:

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,82	62,70 %
H	6,72	6,78 „.

Die Santhomsäure dürfte hiernach wohl als ein Homologes der Orsellinsäure anzusprechen sein. Leider gestattete die vorhandene Menge Säure nicht eine weitere Untersuchung derselben.

2. *Usnea barbata var. hirta* von Sothupara.

Bei der Ätherextraktion dieser Flechte schied sich zunächst eine ansehnliche, in Äther sehr schwer lösliche Partie A aus

und wurde dann der Äther auf ein kleines Volumen gebracht, so schieden sich reichliche Mengen B ab, welche aus Usninsäure gemengt mit farblosen Kristallen einer andern Säure bestanden, während nun der Äther an Kaliumbikarbonat eine weitere Säurepartie C abgab, deren Kaliumsalze sich zum Teil kristallinisch abschieden. Die hiervon getrennte Ätherlösung gab sodann bei der Destillation einen roten Rückstand, aus welchem sich einige Kristalle von Usninsäure abschieden, von deren Gewinnung indes abgesehen wurde. Fraktion A. Dieselbe wurde mit heißem Chloroform behandelt, worin sie sich löste bis auf einen sehr kleinen Teil, der in seinen Eigenschaften befriedigend mit Usnarsäure übereinstimmte und wahrscheinlich aus dieser Säure bestand. Die Chloroformlösung wurde verdunstet und hierbei ein erheblicher kristallinischer Rückstand erhalten, der neben farblosen Blättchen noch gelbliche Kristalle (Usninsäure) erkennen ließ, welche letzteren durch Erwärmen mit Tetrachlorkohlenstoff unschwer beseitigt werden konnten. Jedoch gingen dabei auch kleine Mengen des farblosen Körpers in Lösung, von deren Gewinnung indes abgesehen wurde.

Die in Tetrachlorkohlenstoff ungelöste Partie wurde nun wiederholt aus heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation umkristallisiert und so ein farbloses oder schwach gelbliches Pulver erhalten, welches bei starker Vergrößerung als aus körnigen Kristallen bestehend sich erwies. Diese Substanz, welche eine neue Flechtensäure ist, möchte ich Usnarinsäure nennen. Diese Säure kristallisiert wasserfrei, beginnt sich gegen 200° zu bräunen und verkohlt bei 240°, dann eine schwarze Schlacke bildend. In heißem Alkohol oder Eisessig löst sich die Säure leicht und kristallisiert beim Erkalten; auch in heißem Chloroform ist sie ziemlich löslich, wenig dagegen in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Äther, nicht in Ligroïn. Die alkoholische Lösung reagiert deutlich sauer, gibt mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrote Färbung und schmeckt sehr bitter, während die Säure für sich anfänglich fast geschmacklos ist und erst nach wenigen Minuten intensiv bitter schmeckt. Wird die Usnarinsäure mit einem Tropfen mäßig konzentrierter Kalilauge befeuchtet, so färbt sich dieselbe sogleich gelb, nach wenigen Augenblicken ziegelrot, dann dunkelrot und liefert ein dunkel

rotes Magma ähnlich wie die Bryopogonsäure.[1]) Auf Zusatz von ein paar Tropfen kalten Wassers erfolgt nur mäßige Lösung, leicht aber, wenn erwärmt wird. Die so entstehende dunkelrote Lösung trübt sich beim Erkalten. Auf Zusatz von weiteren Mengen Wassers folgt schließlich auch in der Kälte Lösung der Masse und scheidet Salzsäure daraus rote amorphe Flocken ab. Wird zur Säure überschüssige verdünnte Kalilauge gebracht, so löst sich dieselbe sofort mit gelber Farbe, welche aber schon nach kurzer Zeit dunkelbraunrot wird. In Ammoniak quillt die Säure zu gelblichen gelatinösen Massen auf, während ein Teil der Säure unter Gelbfärbung in Lösung geht; wird schwach erwärmt, so lösen sich auch die gelatinösen Massen und wird die Lösung beim Erkalten schleimig, indem sich offenbar das betreffende Ammoniumsalz abscheidet. In Sodalösung löst sich die Säure beim Erwärmen mit gelber Farbe und gesteht die Lösung beim Erkalten gelatinös. Ähnlich verhält sich die Säure zu Kaliumbikarbonat; in der Kälte quillt die Säure zu gallertartigen Massen auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Usnarinsäure mit gelblicher Farbe, welche beim Erwärmen in Dunkelrot übergeht; wird die Lösung dann in das 20fache Volumen kalten Wassers eingetragen, so scheiden sich rote amorphe Flocken aus derselben ab.

I. 0,2032 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,443 g CO_2 und 0,100 g H_2O.

II. 0,140 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,304 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.

Hieraus folgt für die Usnarinsäure als einfachste Formel $C_9H_{10}O_4$, deren wirkliche Formel zweifelsohne ein Mehrfaches davon ist.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	59,31	59,43	59,22 %
H	5,53	5,51	5,23 „

Die Usnarinsäure unterscheidet sich somit auch in der prozentischen Zusammensetzung von der Usnarsäure.

Fraktion B. Diese Fraktion bestand aus gelblichen und farblosen Kristallen; erstere waren d-Usninsäure, letztere Barbatinsäure. Zur Trennung beider wurde das Gemenge mit starkem Alkohol aufgekocht und dann kristallisieren gelassen;

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 529.

in Lösung befand sich dann neben wenig Usninsäure die ganze Menge Barbatinsäure, welche in dieser Fraktion vorhanden war. Die alkoholische Lösung wurde nun bei mäßiger Temperatur verdunsten gelassen und die jetzt erhaltene kristallinische Masse mit Tetrachlorkohlenstoff bei 50°—60° behandelt, welcher sämtlichen Rückhalt von Usninsäure aufnahm und die andere Säure in der Hauptsache ungelöst ließ. Letzterer Teil wurde dann in heißem Alkohol gelöst und dazu bis zu beginnender Kristallisation heißes Wasser gebracht. Fragliche Säure schied sich nun in hübschen farblosen Nadeln ab, welche bei 184° schmolzen und mit Kalium ein in Wasser schwerlösliches Salz lieferten, das wasserfrei erhalten wurde.

0,2005 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,466 g CO_2 und 0,1045 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_7$:	Gefunden:
C	63,30	63,38 %
H	5,59	5,88 „.

Diese Säure ist also tatsächlich **Barbatinsäure**.

Fraktion C. Diese Fraktion bestand aus dem Kaliumsalz der Barbatinsäure und dem einer neuen Säure, welche ich **Hirtasäure** nenne. Die Trennung der beiden Säuren in Form ihrer Kaliumsalze aus Wasser gelang nicht, da dieselben für Wasser bezüglich ihrer Löslichkeit keinen bemerkenswerten Unterschied erkennen ließen. Es wurden daher die Säuren mit Salzsäure abgeschieden und an Äther übergeführt; der Äther wurde dann abdestilliert, wobei ein fast weißer, kristallinischer Rückstand blieb, der in der zur Lösung erforderlichen Menge heißen Alkohols gelöst wurde. Diese Lösung wurde bis zu beginnender Kristallisation mit heißem Wasser vermischt, worauf sich zunächst die Barbatinsäure in kurzen weißen Prismen abschied, dann die Hirtasäure in gelblichen Blättchen. Sobald die Kristallisation von Blättchen begann, wurde die Lösung sofort von der Abscheidung getrennt, und dann für sich bei 30° — 40° verdunsten gelassen bis harzige Ausscheidung begann, worauf die Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Die zuletzt erhaltene Kristallisation wurde nun sukzessive mit lauwarmem Alkohol behandelt, wobei die Hirtasäure in Lösung ging, während einige derbe Kristalle ungelöst blieben, welche aus Barbatinsäure bestanden. Die letztere Prozedur wurde so lange wiederholt, bis die Kristallisation

durchaus gleichartig war und aus Blättchen bestand. Sodann wurde die Säure nochmals aus verdünntem heißen Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und so in mikroskopisch kleinen Blättchen erhalten, welche kein Kristallwasser enthielten.

I. 0,1723 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3865 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.
0,2070 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,1585 g AgJ.

II. 0,1530 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3445 CO_2 und 0,109 g H_2O.

Da die Titration der Säure mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge $M = 316$ ergab, so folgt hieraus für die Hirtasäure die Formel $C_{16}H_{24}O_8 = C_{15}H_{21}O_5.OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	61,50	61,14	61,40 %
H	7,79	7,83	7,97 „
OCH_3	9,93	10,11	— „ .

Die Hirtasäure kristallisiert in kleinen farblosen rhombischen Blättchen, welche jedoch in Masse schwach gelblich erscheinen, gegen 130° stark sintern, aber erst vollkommen bei 136°—137° schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol und gibt in alkoholischer Lösung, welche stark sauer reagiert, mit wenig Eisenchlorid eine tiefbraunrote Färbung. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt entwickelt dieselbe unter heftigem Schäumen Jodmethyl.

In konzentrierter Kalilange löst sich die Hirtasäure mit gelblicher Farbe, ebenso in der wässerigen Lösung von Kaliummono- oder bikarbonat; jedoch scheidet schon ein mäßiger Überschuß dieser Karbonate das Kaliumsalz gallertartig aus.

Wird die Säure unter Zusatz von wenig Alkohol mit $^1/_2$ n-Kalilauge in der Wärme gesättigt, so scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz zum Teil als Gallerte aus, das von der Mutterlauge getrennt, nach dem Trocknen an der Luft, zu einer hornartigen Masse zusammenschrumpft.

0,353 g, bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen usw. 0,086 g SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{23}O_8K$:	Gefunden:
K	11,14	10,94 %.

Das Kaliumsalz löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser und geben in dieser Lösung Chlorbaryum, Chlorcalcium und Silbersalpeter gelatinöse Niederschläge der betreffenden hirtasauren Salze, welche sich aber auf Zusatz von Wasser ziemlich rasch lösen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure nahezu farblos, jedoch wird die Lösung bald gelb und beim Erwärmen rötlich. In konzentrierter Salpetersäure löst sich die Hirtasäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Erwärmen verwandelt sie sich ohne Entwickelung roter Dämpfe in eine gelbliche Substanz, welche ein Nitroderivat der Hirtasäure zu sein scheint. Vanillinsalzsäure ist selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung auf die Hirtasäure, dagegen entbindet konzentrierte Jodwasserstoffsäure beim Kochen damit unter lebhaftem Schäumen Jodmethyl, während gleichzeitig Norhirtasäure entsteht, welche der Lösung durch Äther entzogen werden kann und in kleinen weißen Nadeln kristallisirt. Leider ging mir diese Säure verloren; ich werde aber, wenn irgend möglich, später darauf zurückkommen.

Usnea barbata var. florida (Hoffm.).

Obgleich diese Flechte wiederholt untersucht wurde, so bot doch das Vorkommen derselben mit der vorigen auf Chinarinden von Sothuspara ein erneutes Interesse dar; indes konnte sie von bezeichneter Herkunft nur in geringer Menge gesammelt werden. Bei der Ätherextraktion schied sich zunächst eine in Äther sehr schwer lösliche Säure ab, die aus wenig heißem Eisessig umkristallisiert, sich genau wie Usnarsäure verhielt und dementsprechend auch mit wenig Kalilauge nicht die rote Abscheidung gab, die wir bei der Usnarinsäure kennen lernten. Die Ätherlösung gab sodann beim Waschen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat alsbald eine kristallinische Abscheidung, die sich als das Kaliumsalz der Barbatinsäure erwies. Dann gab die so behandelte Ätherlösung bei der Destillation einen roten zähen Rückstand, in welchem ziemlich viel Kristalle eingelagert waren, die nach dem Abspülen mit verdünntem Alkohol und Umkristallisieren aus heißem Eisessig als d-Usninsäure erkannt wurden.

Diese Flechte enthielt somit Usnarsäure, d-Usninsäure und Barbatinsäure und zwar war der Gehalt der Flechte an letzterer Säure sehr bedeutend, während der von Usnarsäure und d-Usninsäure sehr gering war.

Alectoria implexa (Hoffm.).

Diese Flechte, welche im Tarnovaner Walde bei Görz (Küstenland) gelegentlich gesammelt wurde, verdanke ich Herrn Dr. Zahlbruckner, Wien. Wie mir dieser Lichenologe mitteilt, färbt sich diese Flechte mit Kalilauge gelb, was ich bestätigen kann. Indes möchte ich beifügen, daß diese Flechte äußerlich vollkommen übereinstimmt mit der früher[1]) von mir bei Todtmoos gesammelten Alectoria und mit der von Arnold erhaltenen Flechte vom Mendelpaß.[2]) Auch die erstere Flechte färbt sich mit Kalilauge gelb und ist diese Gelbfärbung durch einen Gehalt der Flechte an Alectorsäure bedingt, während die vom Mendelpaß sich mit Kalilauge erst gelb und dann braun bis rotbraun färbt infolge eines Gehaltes von Bryopogonsäure, ganz abgesehen von dem Gehalt an Alectorsäure. Jedoch ist die bezügliche Färbung bei der Mendelpaßflechte bei einem und demselben Exemplar nicht immer gleichartig, an einzelnen Stellen des Thallus nur schwach, an anderen wieder intensiv. Zopf, der ebenfalls die Flechte vom Mendelpaß untersuchte, wollte in dieser Flechte Salazinsäure gefunden haben, während es sich dabei um Bryopogonsäure handelt, welche die fragliche Rotfärbung bedingt.

Die vorliegende Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert und so eine grünliche Lösung erhalten, welche beim Waschen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat eine kleine Menge einer Säure abgab, die ziemlich löslich in Eisessig und Alkohol war, sich in kleinen Warzen aus Alkohol abschied, gegen 178° unter Zersetzung schmolz und sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe löste. Zweifellos war diese Säure noch nicht völlig rein, aber gleichwohl scheint es ausgeschlossen zu sein, daß hier Alectorsäure, an welche zunächst zu denken war, vorliege. Zur Entscheidung der bezüglichen Frage reichte leider das Material nicht aus.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 437. [2]) Daselbst [2] 63, 528.

Die von der Kaliumbikarbonatlösung getrennte Ätherlösung wurde destilliert und dabei ein grünlicher Rückstand erhalten, in welchem weiße prismatische Kristalle eingebettet waren, die von der schmierigen Mutterlauge nach Zugabe von wenig Alkohol durch Absaugen getrennt werden konnten. Durch Umkristallisieren aus heißem Benzol wurde diese Substanz rein erhalten und erwies sich nun als identisch mit Atranorin. Diese in den Flechten weit verbreitete Substanz ist bis jetzt noch in keiner Alectorie gefunden worden, sie ist im vorliegenden Falle die Hauptursache der gelben Färbung, welche entsteht, wenn der Thallus der Flechte mit Kalihydrat betupft wird.

Cornicularia aculeata (Körber).

In dieser Flechte fand ich[1]) Rangiformsäure, Zopf[2]) dagegen Protolichesterinsäure. Zopf beruft sich darauf, daß seine Säure beim Erhitzen mit Alkohol auf etwa 150° in eine Säure vom Schmelzpunkt etwas über 120° überging. Nun sind zwei Säuren, die Protolichesterinsäure und Proto-α-lichesterinsäure, bekannt, welche sich in dieser Weise verhalten, es kann daher, da sich beide Säuren sonst auch sehr ähnlich verhalten, nur die Analyse darüber entscheiden, welche von beiden Säuren vorlag.

Was dann die Behauptung Zopfs betrifft, daß ich „nicht den einzigen Beweis für das Vorhandensein der Rangiformsäure" vorgebracht hätte, so habe ich mich, um nicht den Raum dieses Journals unnötig in Anspruch zu nehmen, darauf beschränkt, anzugeben, daß in meinem Versuche Rangiformsäure vorliege, indem ich von der Voraussetzung ausging, daß die Fachgenossen mir so viel Vertrauen schenken würden, daß die bezügliche Angabe auch begründet sei. In Anbetracht der von Zopf ausgesprochenen Behauptung möchte ich aber nachträglich anführen, daß ich fragliche Säure sorgfältig mit der Rangiformsäure verglich, und sie übereinstimmend in Form, Löslichkeit, Schmelzpunkt und ihrem Verhalten zu kohlensaurem Kalium fand. Das Kaliumsalz der Rangiformsäure wird aus seiner

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 550.
[2]) Ann. Chem. 336, 65.

wäßrigen Lösung durch Kaliumkarbonat gefällt, wodurch sich die Rangiformsäure von der Protolichesterinsäure sowohl, wie von der Proto-α-lichesterinsäure unterscheidet, deren Kaliumsalze durch Kaliumkarbonat nicht gefällt werden. Analysiert habe ich die aus dieser Cornicularie erhaltene Säure allerdings nicht, dazu reichte deren Menge auch nicht hin, allein aus dem gemachten Vergleich glaube ich doch den Schluß ziehen zu dürfen, daß die von mir untersuchte Flechte wirklich Rangiformsäure enthielt. Dabei möchte ich aber durchaus nicht in Zweifel ziehen, daß Zopf eine andere Säure erhielt als ich; eine solche Differenz zwischen Zopf und mir wäre hier nicht das erste Mal.

Roccella phycopsis (Ach.).

Diese Roccelle, welche nach Wiggers[1]) ein steter Bestandteil der Angolaflechte sein soll, was ich aber bezweifeln möchte, verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Zahlbruckner und stammt dieselbe von der größeren kretensischen Insel Paximadhia, an deren senkrechten Wänden der Nordküste sie sehr zerstreut vorkommt.

Diese Flechte wurde 20 Stunden lang mit Äther am Rückflußkühler extrahiert und dabei eine ansehnliche, in Äther schwer lösliche Kristallisation (A) erhalten. Die hiervon getrennte Ätherlösung gab dann an Kaliumbikarbonatlösung eine ansehnliche Menge einer Säure ab und hinterließ hierauf bei ihrer Destillation einen geringen gelblichen, fast durchgängig amorphen Rückstand, der nichts bemerkenswertes enthielt.

Die Fraktion A ließ sich durch Umkristallisieren aus Aceton gut reinigen; die so gereinigte Substanz entließ bei 100° ihr Kristallwasser, schmolz dann bei 146°—148° und erwies sich als Erythrinsäure.

0,2295 g lufttrockner Substanz gaben bei 100° 0,0095 g H_2O.

0,2175 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,453 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

---

[1]) Wiggers, dessen Pharmakognosie, 1864, 93. — Nach Ronceray ist die Orseille von Sardinien ein Gemenge von *Roce. phycopsis* und *Roce. tinctoria*.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,09	4,22 %
	$C_{20}H_{22}O_{10}$:	
C	56,84	56,74 „
H	5,25	5,53 „.

Ein sehr kleiner Teil des durch Äther extrahierten Chromogens war übrigens in die Kaliumbikarbonatlösung übergegangen, welche mit Salzsäure übersättigt und dann mit Äther extrahiert wurde. Bei der Destillation des Äthers blieb nun ein bedeutender öliger, beim Erkalten aber rasch kristallinisch erstarrender Rückstand, der durch wiederholte Kristallisation aus heißer, mäßig verdünnter Essigsäure schöne atlasglänzende Blättchen einer Säure gab, während die sehr kleinen Mengen Erythrinsäure, welche anfänglich im Rückstand zugegen waren, in den Mutterlaugen gelöst blieben. Diese Säure war nichts anderes als Oxyroccellsäure.

0,2186 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5155 g CO_2 und 0,202 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_5$:	Gefunden:
C	64,50	64,31 %
H	10,19	10,35 „.

Die mit Äther in obiger Weise extrahierte Flechte zeigte übrigens, mit Chlorkalklösung befeuchtet, noch rote Färbung zum Beweis dafür, daß das Chromogen noch nicht vollständig extrahiert war. Die vollständige Extraktion gelingt aber gut bei vierstündiger Behandlung der gröblich zerkleinerten Flechte in der Wärme mit Aceton am Rückflußkühler. Dabei scheidet sich im Rezipienten eine reichliche Kristallisation ab, die sich beim Erkalten der Lösung noch erheblich vermehrt. Die nach 24 Stunden hiervon getrennte Acetonlösung gibt, wenn sie durch Destillation auf etwa $^1/_4$ ihres anfänglichen Volumens konzentriert wird, beim Erkalten abermals eine reichliche Kristallisation, die im wesentlichen aus Erythrinsäure besteht. Diese Säure läßt sich daraus leicht durch Behandlung der Masse mit Kalkmilch, Fällen der Lösung mit Salzsäure und Aufnahme des Niederschlags mit Äther erhalten; bei der Destillation des Äthers bleibt dann die Erythrinsäure als eine weiße kristallinische Masse zurück.

Was dann die eben erwähnte erste Kristallisation betrifft, welche sich bei der Extraktion der Flechte mit Aceton und später bei dem Erkalten der Acetonlösung abgeschieden hatte, so ließ sich dieselbe durch kaltes Wasser in einen darin leicht löslichen und einen darin unlöslichen Anteil zerlegen und bestand letzterer im wesentlichen aus Erythrinsäure. Die klar filtrierte wäßrige Lösung des anderen Anteils gab beim Verdunsten in mäßiger Wärme eine prächtige Kristallisation, welche durch einmaliges Umlösen aus heißem Alkohol vollkommen rein und in großen glasglänzenden wasserfreien Kristallen erhalten wurde.

0,208 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,314 g CO_2 und 0,1615 g H_2O.

Diese Substanz ist nun nichts anderes als i-Erythrit.

	Berechnet für $C_4H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	39,33	39,27 %
H	8,25	8,29 „ .

Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde, wie vor langer Zeit[1]), bei 120° gefunden. Dieser Zucker verhält sich gegen Vanillinsalzsäure oder Vanillinschwefelsäure vollkommen indifferent, so daß die rote Färbung, welche Ronceray bei der Einwirkung von Vanillinschwefelsäure auf Flechtenquerschnitte unter dem Mikroskop sah, keinesfalls durch Erythrit bedingt war.

Der Gehalt der vorliegenden Flechte an Erythrit ist sehr bedeutend und steht ohne Zweifel im Zusammenhang mit der Bildung von Erythrin in derselben.

Wird ferner die mit Äther extrahierte Flechte mit Salzsäure befeuchtet, dann an der Luft trocken gelassen und nun von neuem mit Äther extrahiert, so wird eine nicht unbedeutende Menge Oxalsäure erhalten, die in der Flechte an Kalk gebunden ist. Das Vorkommen von Kalkoxalat in dieser Flechte läßt sich übrigens direkt mit dem Mikroskop nachweisen.

Roccella peruensis (Krempelhuber)
= *R. frutectosa*, Laurer = *R. cacticola* (Darbishire),

sind die botanischen Bezeichnungen für die kalifornische Orseilleflechte, von denen die erstere, als die ältere, jetzt vor

[1]) Ann. Chem. 117, 328.

den andern vorgezogen wird. Ronceray[1]) wollte die kalifornische Flechte unter dem Namen *Dendrographa leucophaea*, Darbish. verstanden wissen, was, wie ich früher[2]) schon mitteilte, auf einem Irrtum beruht. Inzwischen erhielt ich von einem der ersten Handelshäuser in Paris eine größere Probe der kalifornischen Orseilleflechte zugestellt, die vollkommen mit der originalen Flechte, von welcher ich früher Prof. Laurer gab, übereinstimmte. Eine Probe dieser Flechte legte ich auch Herrn Dr. Zahlbruckner vor, der sie mit der originalen Flechte von Krempelhuber verglich und sie damit ebenfalls übereinstimmend fand.

Obgleich ich die kalifornische Orseilleflechte wiederholt untersuchte, so glaubte ich dieselbe doch mit Bezug auf die Beobachtungen bei der vorhergehenden Flechte einer abermaligen Untersuchung unterwerfen zu sollen. Meine erste Untersuchung[3]) hatte einen Gehalt der Flechte an Erythrin ergeben, während der Gehalt der Flechte an Roccellsäure zweifelhaft erschien. Dagegen ergab die Untersuchung einer weitern Probe von dieser Flechte auch ganz bestimmt einen Gehalt derselben an Roccellsäure.[4])

Die jetzige Flechte wurde nun 20 Stunden lang am Rückflußkühler mit Äther ausgezogen, wobei eine ansehnliche Abscheidung des Chromogens erfolgte. Die nach dem Erkalten hiervon getrennte Lösung wurde sodann mit Kaliumbikarbonatlösung gewaschen, und diese Waschung so lange fortgesetzt, als noch etwas aus der Ätherlösung aufgenommen wurde. Die hiervon getrennte Ätherlösung gab jedoch bei der Destillation sehr bald die Abscheidung einer weißen Kristallisation, die sich als Erythrin erwies. Die hiervon getrennte Lösung, weiter verdunstet, gab einen braunen amorphen Rückstand, der nach einiger Zeit ganz vereinzelte Blättchen abschied, die nicht für sich erhalten werden konnten. Da Ronceray behauptet hatte, diese Flechte enthalte in den Apothecien Orcin, und solche waren vorhanden, so mußte dasselbe notwendig in dem frag-

[1]) Pharmaceutical Journ. [4] 19, 734.
[2]) Ber. 37, 4693.
[3]) Ann. Chem. 199, 338.
[4]) Dies. Journ. [2] 57, 261.

lichen braunen Rückstand enthalten sein. Es wurde derselbe daher zunächst mit wenig Wasser behandelt und diese Lösung mit Vanillinschwefelsäure geprüft, jedoch ohne Erfolg, ebenso der amorphe Rückstand selbst. Zwar trat in beiden Fällen rote Färbung der Vanillinschwefelsäure ein, allein die Farbe wurde bald schwarz; auch bildete sich in keinem Falle ein Niederschlag. Wäre Orcin zugegen gewesen, so würde eine schöne kirschrote Füllung entstanden sein. Demnach beruht die von Ronceray gemachte Beobachtung auf Täuschung. Dabei möchte ich bemerken, daß ich bis jetzt in keiner einzigen Flechte das Vorkommen von freiem Orcin beobachten konnte.

Übrigens war die Extraktion des Chromogens durch Äther auch hier recht unvollständig; jedoch war es ein Leichtes, die vollständige Extraktion durch heißes Aceton am Rückflußkühler zu bewerkstelligen. Dabei wurde eine bedeutende Abscheidung erhalten, welche sich beim Erkalten noch vermehrte. Nach 24 Stunden wurde die Acetonlösung von der Abscheidung getrennt, welche durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, abermals eine Kristallisation abschied. Im ersteren Falle lag eine Mischung vom Chromogen mit viel Erythrit vor, im andern eine Mischung von viel Chromogen mit wenig Erythrit. Die Trennung beider wurde durch kaltes Wasser bewirkt und beide Substanzen in der Weise gereinigt, wie in dem vorhergehenden Abschnitt angegeben ist. Auch die kalifornische Orselleiflechte enthält ganz bedeutende Mengen Erythrit. Wird ferner die mit Äther ausgezogene Flechte mit Salzsäure befeuchtet, die lufttrockene Flechte dann abermals mit Äther extrahiert, so wird eine nicht unbedeutende Menge Oxalsäure gewonnen.

Die Untersuchung der beiden vorgenannten Roccellen führte von neuem zu der Frage, ist das fragliche Chromogen ein Ester und somit als Erythrin zu bezeichnen oder eine Säure und dann Eryhtrinsäure zu nennen. Meine früheren Untersuchungen der verschiedensten Roccellen führten zu der Bezeichnung Erythrin für dieses Chromogen, wobei ich mich darauf stützte, daß diese Substanz in alkoholischer, acetonischer und ätherischer Lösung blaues Lakmuspapier nicht im geringsten veränderte. Dagegen fand ich später gelegentlich der Unter-

suchung einer Aspicilie[1]), daß dieses Chromogen aus ätherischer Lösung glatt in Kaliumbikarbonatlösung übergehe, wenn diese damit tüchtig geschüttelt werde. Da nun Orcin wie Erythrit, welche Stoffe hierbei durch ihre Hydoroxyle in Betracht kommen, nicht auf Kaliumbikarbonat reagieren, so konnte diese Reaktion des Chromogens nicht wohl durch dessen Gehalt an Hydroxylen bedingt sein, sondern doch nur durch den Gehalt an Carbohydroxylgruppen. Das Orcin und der Erythrit zeigen sich gegen Pflanzenfarben indifferent; kommt die geringste Menge Kaliumhydroxyd zu deren alkoholischer Lösung, so wird Lakmus dadurch gebläut. Wendet man anstatt Lakmustinktur Phenolphtaleïn an, so tritt auf Zusatz von wenig Kaliumhydroxyd sofort Rötung der Lösung ein. Anders gestaltet es sich bei Lecanorsäure, welche für fragliches Chromogen in Betracht kam; diese Säure neutralisiert bei Anwendung von Lakmus genau 1 Mol. KOH, bei Anwendung von Phenolphtaleïn dagegen 2 Mol. KOH. Nun verhält sich das in Frage stehende Chromogen, wie oben erwähnt, zu Lakmus neutral und so bringt schon die geringste Menge KOH, zur alkoholischen mit Lakmus versetzten Lösung gebracht, Bläuung derselben hervor. Wird dagegen als Indikater Phenolphtaleïn angewandt, so wird nun Kaliumhydroxyd von dem Chromogen neutralisiert, so zwar, daß die bezüglichen Grenzwerte 1 und 2 Mol. KOH sind. Zwischen beiden Werten schwankt die Neutralisation je nach der Darstellung des Chromogens. Bei Lecanorsäure entspricht 1 Mol. KOH der Acidität derselben, während das zweite Mol. KOH von einem Hydroxyl der Säure (bezw. der Summe derselben) in Anspruch genommen wird; daraus folgt für unser Chromogen, daß, wenn von demselben 2 Mol. KOH in Anspruch genommen werden, daß eine Carbohydroxylgruppe und eine Hydroxylgruppe in Reaktion treten, daß aber bei dem Verbrauch von 1 Mol. KOH nur eine Gruppe in Reaktion tritt. Daß diese letztere Gruppe nichts anderes als die Hydroxyle betrifft, ergibt sich ohne weiteres durch den Versuch, indem die Substanz aus ihrer ätherischen Lösung nicht in Kaliumbikarbonat übergeht. Wir haben somit in dem fraglichen Chromogen bei gleichbleibender, der Formel $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ entsprechender

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 468.

prozentischen Zusammensetzung zwei Formen desselben vor uns; eine Form, welche in Äther gelöst, mit Kaliumbikarbonat nicht reagiert, und eine andere Form, welche in der gleichen Lösung mit Kaliumbikarbonat in Reaktion tritt. In der ersteren Form liegt ein Lecanorsäureerythritester vor, in der andern Erythrolecanorsäure. Die erstere Form ist in *Rocella Montagnei*, *R. fuciformis*, *R. peruensis* und *R. physopsis* enthalten, die andere in *Aspicilia calcarea farinosa*. Beide Formen unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Äther, indem die erstere Form, die weiterhin Erythrin genannt werden mag, in Äther sehr schwer löslich ist, die andere dagegen, die Erythrinsäure zu nennen wäre, sich bedeutend leichter in Äther löst und mit Kaliumbikarbonat reagiert, was bei der ersten Form nicht der Fall ist.

Wie Ronceray[1]) gezeigt hat, enthalten nun *Rocc. Montagnei* und *R. peruensis* das Chromogen kristallisiert, was nach meinen Beobachtungen auch bei *Rocc. fuciformis* und *R. physopsis* der Fall ist und was sich auch in meinen obigen Versuchen zeigte, indem sich das Chromogen aus den betreffenden Flechten durch Äther überaus schwer herauslösen ließ und zwar derart, daß nachher die Ätherlösung so gut wie nichts von diesem Chromogen an Kaliumbikarbonat abgab. Diese Flechten enthalten daher das Chromogen in Form des Esters. Kommt aber dieser Ester, oder wie wir ihn in Kürze nennen: das Erythrin, mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge, Baryum-, Strontium- oder Calciumhydroxyd in Berührung, wird es von denselben gelöst, so geht der Ester oder das Erythrin sofort in die betreffende Säure, in Erythrinsäure, über, welche beim Übersättigen mit Salzsäure oder auch aus Baryt-, Strontian- oder Kalklösung schon durch Kohlensäure gefällt werden kann und welche sich in Äther sehr leicht löst. Bei dem freiwilligen Verdunsten des Äthers bleibt eine weiße kristallinische, nach $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$ zusammengesetzte Masse zurück, welche nach dem Trocknen bei 146°—148° schmilzt wie das Erythrin. Die weitere Untersuchung dieser Masse ergab nun nicht eine Neutralisation von 2 Mol. KOH in Gegenwart von Phenolphtalein, sondern nur höchstens von 1,85 Mol. KOH. Es

[1]) Pharmaceutical Journ. [4] 19, 734.

wird also schon beim Verdunsten der Ätherlösung ein Teil der Erythrinsäure in Erythrin übergeführt. Wird andrerseits die unmittelbar aus der Flechte mittels Äther erhaltene Substanz nach vorherigem Waschen mit Kaliumbikarbonatlösung, um die etwa vorhandene Erythrinsäure zu beseitigen, in Aceton oder Alkohol bei Gegenwart von Phenolphtalein mit Kalilauge neutralisiert, so werden mindestens 1,2 Mol. KOH gebraucht. Dieses Mehr von 0,2 Mol. KOH rührt davon her, daß schon beim Auflösen des Erythrins in Aceton oder Alkohol ein Teil desselben in Erythrinsäure übergeführt wird. Vollständig läßt sich diese Überführung dadurch bewerkstelligen, daß das Erythrin in der zur Auflösung geringsterforderlichen Menge heißer Essigsäure gelöst wird, aus welcher dann, insbesondere auf Zusatz von heißem Wasser, beim Erkalten Erythrinsäure kristallisiert. Umgekehrt geht letztere beim Erhitzen mehr und mehr in Erythrin über, so daß schließlich an beiden Körpern ein und derselbe Schmelzp. von 146°–148° beobachtet werden kann, während derselbe eigentlich nur dem Erythrin zukommt. Zwischen beiden Formen herrscht demnach Tautomerie; in der ersten Form oder in dem Erythrin ist die Anordnung der Atome wohl: $C_4H_6(OH)_3.O.CO.C_6(CH_3)H_2(OH).O.CO.C_6(CH_3)H_2(OH)_2$, in der anderen Form oder in der Erythrinsäure: $C_4H_6(OH)_3.O.C_6(CH_3)H_2(OH).CO.O.C_6(CH_3)H_2(OH).CO.OH$, so daß diese Änderung nur eine veränderte Lage des Lecanorsäurerestes dem Erythrit gegenüber bedeuten würde.

Cetraria islandica (L.).

In Fortsetzung meiner in dies. Journ. [2] 70, S. 455 ff. enthaltenen Untersuchung habe ich diese Cetrarie vom Cavalljoch (Vorarlberg) und aus dem Stubaital (Tirol) untersucht.

1. Flechte vom Cavalljoch.

Diese Flechte stammt aus einer Höhe von 2400 m, hatte ein sehr breites (bis 3 cm breit) Lager und trug an den Enden der Lappen zahlreiche Apothecien.

Die Darstellung der betreffenden leicht schmelzbaren Säure daraus erfolgte in der früher angegebenen Weise mit Äther, Aufnehmen der Säure in Benzol, Fällen mit Ligroïn usw. und wurden so aus 1,17 kg lufttrockner Flechte 7,24 g

= 0,62% Säure vom Schmelzpunkt 106°—107° erhalten. Die bei 90° getrocknete Säure gab von

0,2182 g 0,5295 g CO_2 und 0,181 g H_2O.

Daraus folgt, daß fragliche Säure Proto-α-lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_5$ ist, womit auch ihre Eigenschaften stimmen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,20	66,18 %
H	9,26	9,28 „

Meine früheren Angaben über diese Säure habe ich noch dahin zu ergänzen, daß wenn diese Säure in verdünnter Kalilauge gelöst und durch diese Lösung ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet wird, daß dann die Proto-α-lichesterinsäure vollständig ausfällt. Ist Proto-lichesterinsäure zugegen, so erfolgt die Fällung der Proto-α-lichesterinsäure zuerst, dann die der anderen Säure.

2. Flechte aus dem Stubaital.

Diese Flechte entsprach vollkommen den Vorschriften der deutschen Pharmakopöe, (4. Ausgabe) und wurde in derselben Art behandelt, wie oben angegeben. Die Säure wurde in schönen farblosen atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 107°—108° und in einer Menge von 0,24% erhalten.

I. 0,2197 g Substanz, bei 90° getrocknet, gaben 0,523 g CO_2 und 0,181 g H_2O.

Diese Säure wurde nochmals aus heißem Eisessig umkristallisiert und gaben dann

II. 0,248 g Substanz, bei 90° getrocknet, 0,616 g CO_2 und 0,219 g H_2O.

Aus diesen Werten ergibt sich, daß ein Gemisch von $C_{18}H_{30}O_5$ und $C_{19}H_{30}O_4$, also von Proto-α-lichesterinsäure und Protolichesterinsäure, zu etwa gleichen Teilen vorliegt.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{18}H_{30}O_5$:	$C_{19}H_{30}O_4$:	I.	II.
C	66,20	69,62	68,01	67,74 %
H	9,26	9,74	9,66	9,88 „

Eine Trennung der beiden Säuren durch Kristallisation war nicht zu erzielen. Jedoch gelang die Trennung derselben recht befriedigend durch langsames Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Gemisches in verdünnter Kalilauge. Das Einleiten der Kohlensäure wurde sistiert, sobald etwa die

Hälfte der Säure ausgefallen war, welche abfiltriert wurde. Durch weiteres Einleiten von Kohlensäure in das betreffende Filtrat wurde eine zweite Fällung erhalten, die ebenfalls gesammelt wurde. Das nunmehrige Filtrat gab beim abermaligen Einleiten von Kohlensäure nur eine ganz schwache Trübung, die unbedeutend verstärkt wurde durch einen Zusatz von Salzsäure. Äther nahm dann aus der angesäuerten Lösung Spuren von Säuren auf, welche bei der Destillation desselben als gelblicher, kristallinischer Rückstand zurückblieben, der schon unter 100° schmolz.

Die erste Fraktion wurde aus heißem Eisessig umkristallisiert, schmolz bei 106°—107° und erwies sich als identisch mit Proto-α-lichesterinsäure.

0,220 g Substanz, bei 90° getrocknet, gaben 0,5335 g CO_2 und 0,1855 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,13 %
H	9,26	9,43 „.

Die zweite Fraktion wurde ebenfalls aus heißem Eisessig umkristallisiert und gaben dann

I. 0,236 g Substanz, bei 90° getrocknet, 0,6005 g CO_2 und 0,2045 g H_2O.

Die noch verbleibende Säure der zweiten Fraktion wurde mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge neutralisiert, wobei $M = 323$ gefunden wurde; in diese Lösung wurde abermals Kohlensäure eingeleitet, jedoch nur so lange, als etwa $^1/_4$ der Säure gefällt war. Dann wurde die Säure aus der klar filtrierten Lösung vollends gefällt und aus heißem Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der in schön atlasglänzenden Blättern kristallisierten Säure lag bei 106°—107°.

II. 0,2008 g Substanz, bei 90° getrocknet, gaben 0,514 g CO_2 und 0,174 g H_2O.

Diese Zahlen, namentlich die der zweiten Analyse, stimmen befriedigend zur Formel $C_{18}H_{30}O_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	69,62	69,39	69,81 %
H	9,74	9,68	9,69 „.

Diese Säure wurde nun abermals mit $^1/_{10}$ n-Kalilauge neutralisiert, wobei sich $M = 322$ ergab. Wurde zu dieser Lösung das gleiche Volumen Wasser hinzugefügt, so wurde dieselbe sauer, blaues Lakmuspapier wurde gerötet. Durch

einen weiteren Zusatz von Kalilauge reduzierte sich der Wert für *M* auf 309 und blieb nun auf Zusatz von weiteren Mengen Wasser konstant. Die so neutralisierte Lösung wurde mit Chlorbaryum vermischt, wobei ein weißer voluminöser Niederschlag des Baryumsalzes entstand, während dann in der Mutterlauge davon keine Flechtensäure mehr nachzuweisen war. Von diesem Salze gaben 0,421 g bei 120° getrocknet 0,129 g SO_4Ba. Von Simon wird für die Lichesterinsäure, welche durch Umlagerung der betreffenden Protosäure entsteht, die Formel $C_{19}H_{32}O_4$ aufgestellt, welche auch für die Proto-lichesterinsäure gelten würde. Zum Vergleich gebe ich die Berechnung auch nach dieser Formel.

	Berechnet für		Gefunden:
	$(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$:	$(C_{19}H_{31}O_4)_2Ba$:	
Ba	18,17	17,52	18,03 %.

Hieraus ist ersichtlich, daß sich der Baryumgehalt dieses Salzes sehr dem nach meiner Formel berechneten Werte nähert.

Durch Überhitzen der Säure mit Alkohol wurde dieselbe in die isomere Lichesterinsäure übergeführt, deren Schmelzpunkt zu 123° gefunden wurde. Die gleiche Säure entstand bei der Behandlung der Protolichesterinsäure mit Essigsäureanhydrid. Leider reichte das Material nicht hin, um mich mit dem näheren Studium der isomeren Säure befassen zu können.

Jedoch gelang es mir vor wenigen Wochen, eine weitere Sendung der Flechte aus dem Stubaital zu erhalten. Es wird sich nun zeigen, ob sich das oben angegebene Verhältnis zwischen Protolichesterinsäure und Proto-α-lichesterinsäure wiederfindet oder ob auch darin eine Änderung eingetreten ist.

Triäthylprotocetrarsäure (Cetrarsäure).

Die Darstellung dieser Säure hatte früher[1]) insofern nicht den gewünschten Erfolg, als die erhaltene Säure gegen die Berechnung 1,4% Äthoxyl zu wenig enthielt; jedoch stimmte dieselbe befriedigend zu der von E. Merck bezogenen Cetrarsäure, welche den fast gleichen Ausfall von Äthoxyl zeigte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 473.

Bei meiner inzwischen vorgenommenen Wiederholung der bezüglichen Versuche gelang es mir indes, das fragliche Ziel zu erreichen.

Dabei wurde zunächst in der Weise verfahren, daß Fumarprotocetrarsäure (4 g) mit fein gepulvertem Kaliumbikarbonat (1,6 g) und 97 prozent. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler lebhaft gekocht wurde und darnach die Lösung vom Ungelösten getrennt, welche bei ihrer Verdunstung bis auf ein kleines Volumen eine reichliche Kristallisation von cetrarsaurem Kalium abschied.

Ingleichen wurde die Flechte, welche einer 20stündigen Ätherextraktion unterworfen worden war, mit $^1/_{10}$ des Gewichts an fein gepulvertem Kaliumbikarbonat gemischt und diese Mischung 6 Stunden lang am Rückflußkühler mit 97 prozent. Alkohol extrahiert, wobei sich aus dem Alkohol allmählich eine bräunlich gefärbte Kristallisation abschied, die im wesentlichen aus Kaliumkarbonat und Kaliumfumarat bestand. Die hiervon getrennte Lösung wurde bis auf ein geringes Volumen abdestilliert, dann noch weiter für sich verdunsten gelassen wobei sich ebenfalls cetrarsaures Kalium abschied.

In beiden Fällen wurde das fragliche Salz erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser abgespült, hierauf mit Hilfe von Kaliummonokarbonat in Wasser gelöst und daraus die Säure mittels Salzsäure gefällt. Die gut mit Wasser ausgewaschene Säure wurde dann lufttrocken wiederholt aus der geringsten Menge heißen Alkohols oder Acetons unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, wobei jedesmal zur klar filtrierten Lösung bis zur beginnenden Kristallisation heißes Wasser hinzugefügt wurde. Schließlich wurde die Säure noch einmal aus diesen Solventien ohne folgenden Zusatz von Wasser kristallisiert.

Die so erhaltene Säure bildete kleine weiße Nadeln ohne Glanz, die sich von 210° an schwach bräunten und gegen 230° ganz schwarz wurden, ohne jedoch zu schmelzen.

0,2015 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,117 g AgJ.

	Berechnet für $C_{54}H_{39}O_{24}.(OC_2H_5)_3$:	Gefunden:
OC_2H_5	11,19	11,13 %.

Die fragliche Säure ist also tatsächlich Cetrarsäure = Triäthylprotocetrarsäure.

Wird diese Säure mit 97 prozent. Alkohol, dem ein paar Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt sind, im geschlossenen Rohr einige Stunden lang auf 100° erhitzt, so bildet sich einerseits Kohlensäure, welche beim Öffnen des Rohres entweicht, und andererseits Triäthylcetrol, welches mit blauer Farbe im Alkohol gelöst ist und daraus durch Wasser in grünlichblauen amorphen Flocken gefällt werden kann. Das Triäthylcetrol bildet nach dem Trocknen an der Luft unansehnliche blauschwarze Brocken. Die Bildung von Polytriäthylcetrol wurde in den beiden bezüglichen Versuchen, welche ich ausführte, nicht bemerkt.

Da Simon beabsichtigt, seine Untersuchung der Cetrarsäure weiter zu führen, so habe ich geglaubt, mich nur auf das Vorstehende beschränken zu sollen.

Parmelia tinctorum (Despreaux).

Die vorliegende Flechte stammt aus dem Regenwalde bei Amani (Deutsch-Ostafrika) und verdanke ich dieselbe Herrn Dr. Braun; sie enthält wie die von anderer Herkunft[1]) Atranorin und Lecanorsäure, und zwar wurde der Gehalt derselben an Lecanorsäure zu 21,5 % gefunden.

Parmelia conspersa (Ehrh.).

In dieser Flechte wollte Zopf[2]) Salazinsäure gefunden haben, während meine Untersuchung ergab, daß diese Flechte eine der Salazinsäure sehr ähnliche Säure enthalte, welche ich, da dieselbe noch nicht beschrieben war, Conspersasäure nannte.[3]) Zopf[4]) meint nun, daß ich mich bei der Aufstellung dieser Säure „nur mit einer allgemeinen Redensart begnügen mußte.“ Diese Meinung ist durchaus unzutreffend; denn ich habe nicht nur die aus *Parmelia conspersa* erhaltene Säure sorgfältig mit der aus *Stereocaulon salazinum* gewonnenen Salazinsäure verglichen, sondern auch das Ergebnis des Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 456; 68, 45.
[2]) Ann. Chem. 297, 282.
[3]) Dies. Journ. [2] 68, 40.
[4]) Ann. Chem. 340, 298.

gleichs in meiner Mitteilung niedergelegt, dabei mich allerdings nur auf die Wiedergabe der Beobachtungen beschränkt, die ich an der Conspersasäure machte.

Wie ich am Schlusse meiner Mitteilung anführte, ist die Conspersasäure in einigen Punkten der Salazinsäure sehr ähnlich, in anderen aber deutlich davon verschieden. In letzterer Beziehung mag das Verhalten der beiden Säuren zu einer wäßrigen Lösung von Kaliummonokarbonat ausführlich erwähnt werden. Wird die Conspersasäure mit solcher Lösung gelinde erwärmt, so löst sie sich auf und dann scheidet sich conspersasaures Kalium in kugligen Massen und in Flocken ab, welch letztere sich bald in kleine weiße Nadeln umsetzen. Die darüber befindliche Lösung wird sehr bald gelb und werden die kristallinischen Abscheidungen orangefarbig, ohne ihre Form zu ändern. Nach 12 stündigem Stehen der Masse erscheint die Lösung dunkelbraun, das Conspersat bräunlich. Wird die Lösung sofort einige Minuten bis nahezu zum Kochen erhitzt, so färbt sich dieselbe braun und scheidet sich dann das Conspersat beim Erkalten nicht in weißen Kristallen, sondern in braunen undeutlich kristallinischen Flocken ab.

Wesentlich anders verhält sich dagegen die Salazinsäure. Diese löst sich zwar beim gelinden Wärmen in fraglicher Lösung ohne namhafte Färbung und scheidet sich nun beim Erkalten das salazinsaure Kalium in farblosen Kristallen ab, allein dasselbe bildet Blättchen, die nicht selten kuglig aggregiert sind; die darüber stehende Lösung färbt sich bald braunrot und dann scheiden sich nicht nur unter teilweiser Entfärbung der Lösung ziegelrote, aus Nadeln bestehende Kristallaggregate aus derselben ab, sondern die schon abgeschiedenen farblosen Kristallaggregate des salazinsauren Kaliums setzen sich in solche der vorgenannten Art um. Wird die Auflösung der Salazinsäure in Kaliumkarbonatlösung sogleich einige Minuten lang bis nahezu zum Kochen erhitzt, so färbt sich dieselbe dunkelbraunrot und gesteht beim Erkalten zu einer gleich gefärbten Gallerte, die sich allmählich in rote mikroskopische Kristalle umsetzt.

Sehr verschieden ist auch das Verhalten der beiden Säuren zu konzentrierter Kalilauge. So färbt sich die Conspersasäure beim Betupfen mit konzentrierter Kalilauge gelb, die Salazin-

säure dagegen blutrot. Bringt man in beiden Fällen ganz wenig, etwa zwei Tropfen Wasser hinzu, so scheidet sich im ersteren Falle allmählich conspersasaures Kalium in farblosen Kristallen ab, während im anderen Fall ein blutroter Brei von mikroskopischen Kristallen entsteht, welche das Kaliumsalz eines Zersetzungsproduktes der Salazinsäure sind. Daß sich das conspersasaure Kalium in Kaliumbikarbonatlösung schwer löst, habe ich früher schon angeführt, und dieses Verhalten der Conspersasäure war es, daß ich schon beim Eintritt in die Untersuchung der fraglichen Parmelie, indem ich die betreffende Ätherlösung mit Kaliumbikarbonat schüttelte, erkannte, daß in diesem Falle eine von der Salazinsäure verschiedene Säure vorliege, denn die Salazinsäure gibt unter den gleichen Verhältnissen keine sofortige Abscheidung eines Kaliumsalzes. Daß sich nun die Conspersasäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Salazinarsäure verwandelt, wie Zopf für seine Säure angibt, ist ja bei der großen Ähnlichkeit, welche die Conspersasäure mit der Salazinsäure in mancher Beziehung zeigt, sehr wahrscheinlich, allein da die Salazinarsäure kaum dem Namen nach bekannt, ihre Beziehung zur Salazinsäure ebenso unbekannt ist, so reichen die bezüglichen Beobachtungen von Zopf bei weitem nicht hin, um auf Grund derselben das Vorkommen der Salazinsäure in fraglicher Parmelie sicher beweisen und das Vorkommen einer damit ähnlichen Säure, der Conspersasäure, dafür in Abrede stellen zu können. Ich weise damit die seltsamen bezüglichen Behauptungen Zopfs als gegenstandslos hiermit zurück.

Xanthoria lychnea (Ach.).

In dieser Flechte ermittelte ich[1]) einen Gehalt an Physcion und kam Zopf[2]) unlängst zu dem gleichen Resultat, bei dessen Wiedergabe Zopf schließlich bemerkt, daß „ich angegeben hätte, diese Flechte ebenfalls untersucht und Parietin (soll heißen: Physcion) darin gefunden zu haben, aber keine näheren Gründe dafür angegeben hätte.“ Angesichts dieser Diskreditierung meiner bezüglichen Angaben erlaube ich mir

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 439.
[2]) Ann. Chem. 336, 67.

zu bemerken, daß meine Bestimmung der Flechte durch Arnold, dessen Autorität in der Lichenologie ja Zopf anerkennt, kontrolliert wurde, und daß ich 1898, in welchem Jahre ich die bezügliche Untersuchung veröffentlichte, mich schon seit dem Jahre 1859 mit dem fraglichen Körper, dem Physcion, beschäftigte, auch meine betreffenden Beobachtungen 1894[1]) mitteilte und nun glaubte, so bekannt mit diesem Stoff zu sein, daß ich davon überhoben wäre, ein Langes und Breites über diesen Körper, wie Zopf getan hat, mitzuteilen. Bei Zopf lag die Sache in letzterer Beziehung freilich anders, und freut es mich, daß es ihm trotz einer unrichtigen Vergleichung (Schmelzpunkt der Chrysophansäure bei 162°, anstatt nach meinen Beobachtungen bei 186°—188°, nach denen Grandis sogar 191°) möglich wurde, meine Angaben zu bestätigen.

Gasparrinia elegans (Lk.) Tornab.

Diese in höheren Lagen und in höheren Breiten einheimische Flechte wurde erstmals von Thompson untersucht und darin „Parietin" gefunden, das er für identisch mit der von Rochleder und Heldt aus der *Xanthoria parietina* erhaltenen Chrysophansäure erklärte. Indes fand Thompson eine andere Zusammensetzung für sein „Parietin", und war es daher zweifelhaft, ob auch diese Identitätserklärung berechtigt sei. Ich untersuchte dann diese Flechte von mehreren Standorten und fand den fraglichen Farbkörper, vollkommen gereinigt, identisch mit dem Physcion aus *Xanthoria parietina*.[2])

Zopf[3]) machte nun unlängst ebenfalls Mitteilung über diese Flechte. Einleitend bemerkt derselbe, daß diese Flechte von Thompson mit zweifelhaftem Resultat untersucht worden sei und er dadurch veranlaßt wurde, diese Zweifel eventuell zu beseitigen. Erst am Schlusse seiner längeren Mitteilung nimmt Zopf gnädigst davon Notiz, daß diese Flechte in der Zwischenzeit von mir untersucht und daß darin das Vorkommen von Physcion bestimmt nachgewiesen wurde.

---

[1]) Ann. Chem. 284, 177.
[2]) Dies. Journ. [2] 57, 446.
[3]) Ann. Chem. 336, 69.

Wie ich früher mitteilte, zeigte die Flechte, welche auf der Mittelspitze des Watzmanns und auf einem Felsblock am Lünersee gesammelt worden war, nur einen Gehalt von Physcion, dagegen ergab eine hier bei Feuerbach auf dem Sonnenberge gesammelte Probe neben Physcion auch Spuren von Rhizocarpsäure. Zopf, der letzteren Fundort irrtümlich an den Lünersee verlegt, meint nun, daß diese Spuren der Rhizocarpsäure durch kleine Mengen einer anderen (rhizocarpsäurehaltigen) Flechte zurückzuführen seien, die beim Sammeln dazwischen kamen. Da jedoch an fraglicher Sammelstelle eine solche andere Flechte nicht vorkommt, so ist jene Meinung unzutreffend. Vielleicht ist dieses Vorkommen von Rhizocarpsäure durch die Höhenlage der Sammelstelle bedingt, die etwa 350 m beträgt, während jene von den beiden anderen Sammelstellen ca. 2700 m bezw. 2000 m ist. Vor mehreren Jahren konnte ich fragliche Flechte vom Steinernen Meer bei Berchtesgaden, aus den Dolomiten, aus dem Berner Oberland und aus der Dauphiné, und zwar durchgehends aus Höhenlagen von über 1500 m untersuchen und fand darin nur Physcion, niemals einen anderen Farbkörper.[1])

Zopf bringt nun für fraglichen Farbkörper die längst über Bord geworfene Bezeichnung „Parietin" in Anwendung und bezeichnet die von mir gewählte Bezeichnung für überflüssig. Als ich diese Namensänderung vornahm, kamen für diesen Körper folgende Bezeichnungen in Betracht: Chrysophansäure von Rochleder und Heldt, Parietin von Thompson, Physcyasäure von Paternò, Chrysophyscin von Lilienthal. Was die Bezeichnung Chrysophansäure betrifft, so habe ich mich schon früher gegen dieselbe ausgesprochen und verweise deshalb hier darauf.[2]) Übrigens sieht diese aus verschiedenen Flechten darstellbare Substanz, wenn vollkommen rein und gut kristallisiert, nicht wie Gold aus, sondern braunrot und ist zudem auch keine Säure, so daß schon aus diesem Grunde die Bezeichnungen Chrysophansäure, Physcia-

[1]) Eine Probe dieser Flechte, welche ich Hrn. Dr. Weller verdanke und welche derselbe neulich an den Abhängen des Grand Combin im Val de Bagnes (Wallis) sammelte, enthielt 0,95 % Physcion und war ebenfalls frei von anderen Farbkörpern.

[2]) Ann. Chem. 284, 179.

säure und Chrysophyscin hinfällig werden. Außerdem kommt bei der Bezeichnung Chrysophyscin und Physciasäure in Betracht, daß weder Lilienthal, noch Paternò eine reine Substanz vor sich hatten, wie aus deren Wasserstoffbestimmungen hervorgeht.[1]) Noch mehr fällt letzterer Umstand bei dem „Parietin" ins Gewicht, welcher Körper so unrein war, daß ihn Gerhardt für Usninsäure halten konnte. Diese Unreinheit des Parietins erlaubte Thompson, sogar noch ein „Parietinoxyd" aus der *Gasparrinia elegans* abzuscheiden, obgleich die Reindarstellung des fraglichen Farbkörpers aus genannter Flechte keinerlei Schwierigkeiten darbietet.

Da sich nun der reine Farbkörper, wie von mir tatsächlich nachgewiesen wurde, dem Anthrachinon ähnlich verhält und wie dieses ein Diketon ist, für solche Körper jetzt aber Bezeichnungen mit der Endsilbe „on" gebräuchlich sind und da ferner eine Reihe von Derivaten dieses Körpers, welche ich dargestellt hatte, zu bezeichnen waren, so erlaubte ich mir, nicht nur diese letzteren Bezeichnungen nach den neueren Gesichtspunkten zu wählen, sondern auch den Namen für den von der Natur gelieferten Ausgangskörper, für welchen — ich hebe es nochmals hervor — nur die Bezeichnung Chrysophansäure legitim wäre — in Physcion abzuändern und hoffe ich daß die große Mehrzahl der Fachgenossen damit einverstanden ist.[2])

---

[1]) Lilienthal (dessen Dissertation: Ein Beitrag zur Chemie des Farbstoffs der gemeinen Wandflechte, 1903) gibt den Schmelzpunkt des fraglichen Körpers zu 190° (unkorr.) an, während derselbe von mir zu 207° gefunden wurde. Außerdem fand Lilienthal diesen Farbkörper methoxylfrei, während er in Wirklichkeit nahezu 11 % Methoxyl enthält, dessen Nachweis und Bestimmung mit keinerlei Schwierigkeit verbunden ist. Daraus könnte man folgern, daß Lilienthals Chrysophyscin überhaupt verschieden vom Physcion, vielleicht Protophyscion, wäre. Indes stimmen zu letzterem weder die von Lilienthal gefundenen Analysenwerte, noch die beobachteten Eigenschaften. Auch habe ich den betreffenden Farbkörper noch nie methyloxylfrei gefunden, so daß ich glaube, daß die von Lilienthal gemachten abweichenden Angaben nur auf mangelhafte Untersuchung des Gegenstandes beruhen.

[2]) Die Bezeichnung Physcion ist allerdings nicht ganz präzis, als dieser Körper kein Chinon im engeren Sinne, sondern im Chinonalkohol, d. h. ein Anthrachinon, das zwei Hydroxylgruppen (und außerdem noch eine Methoxylgruppe) enthält, und daher nach Art der Alkohole Wasser

Wie ich schon an anderem Orte gezeigt habe, schließt sich das Physcion eng an die wichtigsten Rhabarberstoffe an und liefert auch, gleich dem Rhein $C_{15}H_{10}O_6$, Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ usw. unter besonderen Verhältnissen die in schönen Blättern kristallisierende einbasische Rheinsäure $C_8H_8O_4$. Auf diese Säure gedenke ich später ausführlich zurückzukommen.

Ochrolechia pallescens γ. parella (Mass.)
= *Lecanora parella (L).*

Schunck[1]) untersuchte 1845 eine zur Orseillefabrikation dienende Flechte, welche nach Balfour hauptsächlich aus stark in Verwesung begriffener, hier und da mit *Urceolaria scruposa* untermischte *Lecanora parella* bestand und in welcher Schunck neben Lecanorsäure eine neue, von ihm Parellsäure genannte Säure fand. Zur Darstellung der beiden Säuren wurde die Flechte hauptsächlich mit Äther extrahiert und der bei der Destillation des Äthers bleibende Rückstand teils mit kochendem Alkohol, teils mit Barytlösung behandelt, wobei im ersteren Falle die Lecanorsäure in Orsellinsäureäthylester bezw. in Orcin und Kohlensäure zersetzt wurde, im anderen Falle einfach in Lösung ging. Nach Kraner in Wiesner's: Die Rohstoffe usw. besteht nun die Orseille d'Auvergne aus fraglicher Flechte und auch Ronceray[2]) spricht sich in diesem Sinne aus, obgleich letzterer, wie ich früher[3]) zeigte, auf fraglichem Gebiete nicht ganz zuverlässig ist.

Die bezeichnete Flechte tritt nun nach der Ansicht der Botaniker in zwei Formen auf, fertil und steril. Die erstere Form bildet unter anderem auch die sogenannten Krebssteine, das sind Steine, auf welchen sich die reichlich fruchtende

---

stoffatome gegen Säure- oder Alkoholradikale auszutauschen vermag; es sollte daher Physcionol heißen. Allein bisher ist es nicht gelungen, die betreffenden Hydroxylwasserstoffe aus dem Physcion zu entfernen, es also nicht zu dem eigentlichen Chinon zu oxydieren, und so lange dies nicht geschehen ist, kann der betreffende Name, nämlich Physcion, unverändert beibehalten werden.

[1]) Ann. Chem. 54, 274.

[2]) Pharmazeutical Journ. [4] 19, 734. Nach Ronceray ist die Parellsäure in der *Lecanora parella* durch den ganzen Thallus enthalten, besonders aber in der Rinde der Flechte.

Flechte kräftig entwickelte, — wenigstens werden diese Steine für Krebssteine genommen — während die andere Form mehr oder weniger dicke grauweiße Krusten auf Gestein bildet. Indes wird die letztere Form auch als *Variolaria lactea* Ach. = *Pertusaria lactea* Nyl. bezeichnet, die leicht dafür genommen werden kann, wenn dieselbe unentwickelte oder keine Fruktifikationsorgane aufweist, die ihrerseits dann auch mit *Variolaria dealbata* Ach. = *Pertusaria dealbata* Nyl. verwechselt wurde und noch verwechselt wird. In Anbetracht dieser Unsicherheit war für mich die vollkommen ausgebildete Flechte, also die fruktifizierende *Lecanora parella* zunächt von Interesse.

Eine Probe dieser Flechte, welche ich Herrn Dr. Zahlbruckner verdankte, enthielt indes weder Lecanorsäure noch Parellsäure, sondern eine neue Säure, welche ich Ochrolechiasäure nannte.[1]) Diese Säure hat große Ähnlichkeit mit der Variolarsäure, die Zopf[2]) etwa ein Jahr früher in *Pertusaria lactea* fand.

Von Interesse war es daher, die Orseille d'Auvergne in Untersuchung zu nehmen. Leider ist diese Orseille nicht mehr im Handel, da in Frankreich, wo sie früher zu der betreffenden Farbenfabrikation diente, jetzt die kalifornische Orseilleflechte, *Roccella peruensis* und die Orseilleflechte von Madagaskar, *Roccella Montagnei* dient. Indes verdanke ich Hrn. Héribaud, Mitglied der Société botanique de France, in Clermont-Ferrand eine größere Menge von dieser Flechte, welche derselbe bei Orcival (Auvergne) sammelte und dem ich auch hier für seine Beihilfe zur Lösung der Parellsäurefrage meinen besten Dank ausdrücken möchte. Diese Flechte bestand aus größeren Stückchen, frei von Gestein; sie war absolut rein und gab mit Chlorkalklösung betupft oder angeritzt nicht die geringste Rotfärbung, war demnach frei von Lecanorsäure.

Die gröblich gepulverte Flechte wurde am Rückflußkühler mit Äther extrahiert und hatte letzterer nach 12 Stunden 0,16 g Kristalle abgeschieden. Die Ätherlösung wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat gewaschen und wurden in solcher Weise noch 0,03 g in Äther sehr

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 561.
[2]) Ann. Chem. 321, 41.

schwerlösliche Säure erhalten. Die entsäuerte Ätherlösung gab dann bei der Destillation einen sehr geringen gelblichen unkristallisierbaren Rückstand, der beseitigt wurde. Da die beiden Fraktionen keinen wesentlichen Unterschied erkennen ließen — beide schmolzen unvollständig gegen 265°, vollständig aber erst gegen 277°, zeigten das gleiche Verhalten gegen Eisenchlorid usw. —, so wurden sie vereinigt und zusammen aus heißem Akohol umkristallisiert, wobei zarte weiße Nadeln erhalten wurden, welche denen der Parellsäure frappant ähnlich waren und 10,25% Kristallwasser enthielten. Dieselben wurden nochmals aus heißem Alkohol umkristallisiert und enthielten nun 9,26% Kristallwasser. Die Säure war anfänglich geschmacklos, später machte sich aber ein schwach bitterer Geschmack bemerkbar. Gegen 260° trat Bräunung der Substanz ein, jedoch erfolgte vollständige Schmelzung derselben erst bei 282°. Die alkoholische Lösung der Substanz, welche deutlich sauer reagierte, färbte sich mit wenig Eisenchlorid purpurfarbig, mit bräunlicher Nüance, während Parellsäure unter den gleichen Verhältnissen eine dunkelbraunrote Färbung gab. Dagegen verhielten sich beide Säuren zu Chlorkalklösung, sowie zu konzentrierter Schwefelsäure gleich.

In verdünnter Kalilauge löst sich die vorliegende Säure leicht und farblos und wird sofort überschüssige Salzsäure dazu gebracht, so entsteht eine gelatinöse Fällung der unveränderten Säure; läßt man aber die Lösung etwa 10 Minuten lang stehen, so entsteht dann durch Salzsäure eine geringe Fällung und wird nun mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleiben bei der Destillation des Äthers körnige, aus kurzen Prismen bestehende Kristallaggregate, welche im wesentlichen aus Ochrinsäure (s. unten) bestehen. Ammoniak löst die anfängliche Säure mit gelblicher Farbe, die allmählich dunkler wird; unmittelbar nach der Auflösung der Säure entstehen darin mit Chlorbaryum und namentlich mit Chlorcalcium flockige Abscheidungen der betreffenden Salze. Unter dem Mikroskop erweisen sich beide Salze, das Baryum- und das Calciumsalz, aus Nadeln bestehend. Kaliumbikarbonat und -monokarbonat lösen die Säure leicht und wird sie daraus durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden. Überschüssige Barythydratlösung gibt zunächst das betreffende Salz, später aber beim Stehen der

Masse scheidet sich aus dem Barytsalz kohlensaurer Baryt ab, während beim Kochen sehr rasch die Bildung von Baryumkarbonat erfolgt. Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so entwikelt sich Jodmethyl. Da die reine Ochrolechiasäure unter den gleichen Verhältnissen kein Jodmethyl entwickelt und das ganze Verhalten der Säure darauf hindeutet, daß ein Gemisch von Ochrolechiasäure und von Parellsäure in ihr vorliegt, so wurde dieselbe einer Methoxylbestimmung nach dem Verfahren von Zeisel unterworfen.

0,1067 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,022 g AgJ = 2,73 % OCH_3.

Da nun die Parellsäure 7,32% OCH_3 enhält, so ergibt sich hieraus der Gehalt an Parellsäure zu 37,1%, die übrigens in Anbetracht des geringen Schmelzens der Substanz bei 265° eher etwas zu hoch gefunden sein dürfte.

Die folgende Extraktion der alsdann fein gepulverten Flechte mit Äther ergab sofort 0,25 g Säure als Kristallisation und wurde aus der darüber stehenden Lösung noch 0,01 g durch Kaliumbikarbonat gewonnen. Die Gesamtmenge wurde aus heißem Eisessig umkristallisiert und so derbe weiße Prismen erhalten, welche wasserfrei waren. Wurde diese Substanz aus verdünntem heißen Alkohol umkristallisiert oder wurde zur heißen Auflösung derselben in Eisessig etwa das gleiche Volumen heißes Wasser gebracht, so kristallisierte nun dieselbe in zarten weißen Nadeln, welche ebenfalls Kristallwasser enthielten, das aber aus Versehen nicht quantitativ in diesen Kristallisationen bestimmt wurde. Diese Substanz ist nun die reine Ochrolechiasäure und erwies sich dieselbe dementsprechend frei von Methoxyl.

0,1289 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2955 g CO_2 und 0,042 g H_2O.

Daraus folgt für die Ochrolechiasäure die Formel $C_{22}H_{14}O_9$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	62,53	62,54 %
H	3,35	3,64 „.

Die Ochrolechiasäure enthält somit wesentlich mehr Kohlenstoff als die Parellsäure. Der Schmelzpunkt dieser Säure ergab sich zu 282°, gegen 275° trat leichte Färbung ein. Mit Ausnahme des Mangels an Methoxyl und der größern Beständigkeit in der Wärme zeigt diese Säure die oben bei

der ersten Fraktion angegebenen Eigenschaften, die mit den früher ermittelten übereinstimmen. In Betreff der Auflösung der reinen Säure in Ammoniak möchte ich noch anführen, daß die in der frisch bereiteten Lösung durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium erhaltenen Niederschläge sofort in kleinen Nadeln ausfallen. Wird die Säure mit wenig konzentrierter Kalilauge zusammengebracht, so verwandelt sie sich in das Kaliumsalz, welches in farblosen Nadeln in der Kalilösung zunächst suspendiert ist, später sich aber unter Zersetzung löst. In verdünnter Kalilauge löst sich die Ochrolechiasäure zunächst unzersetzt und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt, wenn der Säurezusatz sogleich nach erfolgter Auflösung stattfand; läßt man aber diese Auflösung etwa zehn Minuten lang stehen, so ist die Säure nun verändert und überschüssige Salzsäure erzeugt dann eine wesentlich geringere Fällung als anfänglich, ohne daß sich hierbei Kohlensäure entwickelt. Äther nimmt hieraus eine Säure auf, welche bei der Destillation desselben bis auf ein geringes Volumen in körnigen Kristallaggregaten sich abscheidet. Diese Säure nenne ich Ochrinsäure; sie bildet aus Äther umkristallisiert konzentrisch gruppierte kurze Prismen, löst sich sehr leicht in Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich leicht in Äther und schmilzt bei 230° unter heftiger Kohlensäureentwickelung. In letzterer Beziehung gleicht diese Säure der Parinsäure (s. unten), sie unterscheidet sich aber davon, als die Parinsäure in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid intensiv blaue Färbung gibt, während die durch die Ochrinsäure erzeugte Färbung violett ist. Mit Chlorkalklösung gibt die alkoholische Ochrinsäurelösung gelbe Färbung, welche jedoch auf weiteren Zusatz von Chlokalklösung verschwindet. In verdünnter Kalilauge löst sich die Ochrinsäure leicht und wird daraus durch Salzsäure flockig gefällt. Läßt man auf dem Objektträger verdünnte Kalilauge zur Ochrinsäure treten, so bildet sich an dem Berührungspunkt beider ein Wulst, aus dem alsdann lang gestreckte Blättchen des ochrinsauren Kaliums hervorschießen, die sich aber in der weiteren Kalilauge verlieren, indem sie sich auflösen. Wird die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so färbt sich letztere allmählich gelb und schließlich dunkelbraun, wobei die Ochrinsäure zersetzt wird.

Obgleich es nicht gelang, aus fraglicher Flechte die gesuchte Parellsäure für sich abzuscheiden, so dürfte doch aus den Versuchen hervorgehen, daß dieselbe zugegen war und zwar im Verhältnis zur Ochrolechiasäure wie 1:7 oder 8.

Pertusaria lactea, Nyl.

Diese Flechte verdanke ich ebenfalls Hrn. Héribaud, der sie in der Nachbarschaft der vorgenannten Flechte bei Orcival (Auvergne) sammelte. Hr. Héribaud bezeichnete diese Pertusarie nicht näher, allein sie ist tatsächlich nichts anderes als die Nylandersche *Pertusaria lactea* und zwar in der vollkommen sterilen Form. Eine Beimengung von *Ochrolechia pallescens γ. parella* war nach der Art des Einsammelns der Flechte ausgeschlossen und ergab auch die nähere Untersuchung derselben mit der Lupe keinen Anhalt für irgend eine Beimengung.

Der chemischen Untersuchung der Flechte möchte ich voranstellen, daß ich in einer kleinen Probe von *Pertusaria lactea* von unbekannter Herkunft früher Lecanorsäure fand, welche aus der betreffenden ätherischen Lösung mittels Kaliumbikarbonat als Kaliumsalz abgeschieden wurde und daß ich mich wegen Mangel an Material nur auf diesen Nachweis beschränken mußte. Es wäre daher nicht ausgeschlossen, daß jenes Material neben Lecanorsäure noch andere Säuren enthielte. Während ich mit der bezüglichen Untersuchung beschäftigt war und die ich hoffte noch wesentlich ergänzen zu können, erschien eine Mitteilung über den gleichen Gegenstand von Zopf[1]), wonach die fragliche Pertusarie neben reichlichen Mengen Lecanorsäure kleine Mengen von Variolarsäure enthielt, die wie Zopf[2]) neuerdings anführte, mit Ochrolechiasäure identisch sein soll, was nach meinen Beobachtungen, trotzdem daß sie nicht ganz mit denen von Zopf übereinstimmen, sehr wahrscheinlich ist.

Die Extraktion der vorliegenden Flechte erfolgte am Rückflußkühler mit Äther und war nach 18 Stunden beendet. Dabei hatte sich eine 0,25 g betragende weiße Kristallisation abgeschieden, von welcher die Ätherlösung getrennt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. 321, 41. [2]) Daselbst 338, 58.

Letztere Lösung gab nun beim Schütteln mit Kaliumbikarbonatlösung eine reichliche kristallinische Abscheidung, welche aus lecanorsaurem Kalium bestand. Aus diesem Salze wurde die Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden und erwies sich dieselbe vollkommen übereinstimmend mit Lecanorsäure. Deren Menge betrug mehrere Prozente von der angewandten Flechte. Die von dem Lecanorat abgesaugte Mutterlauge gab nach dem Übersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther an diesen noch sehr geringe Mengen von Lecanorsäure und kleine Mengen von in Äther ziemlich schwer löslichen Säuren ab, von deren Trennung und Gewinnung abgesehen wurde, weil sie gefärbt und offenbar schon etwas verändert waren.

Was nun die oben angeführte anfängliche Abscheidung betrifft, so wurde dieselbe mit wenig Alkohol erwärmt, wodurch ein kleiner Rückhalt von Lecanorsäure weggenommen werden konnte, dann mit ziemlicher Menge Alkohol aufgekocht. Hierbei löste sich der größere Teil der Masse auf und schied sich aus der Lösung, zu welcher noch etwas heißes Wasser hinzugesetzt war, in langen zarten weißen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen bei 264°—265° schmolzen, während der ungelöste Teil erst bei 283°—285° schmolz. Es gelang indes, den Schmelzpunkt der ersteren Substanz durch wiederholte Kristallisation auf 282°—283° zu erhöhen und besaß nun dieselbe die oben für die Ochrolechiasäure angeführten Eigenschaften, enthielt aber in dieser Form noch sehr geringe Mengen Methoxyl und war daher noch nicht ganz frei von Parellsäure. Mit wenig Eisenchlorid gab die alkoholische Lösung dieser Substanz nicht eine rein violette Färbung, wie Zopf von seiner Variolarsäure anführt, sondern eine purpurne, etwas ins Rotbraune spielende Färbung, mit Kalilauge nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten Ochrinsäure, ohne Abspaltung von Kohlensäure.

Wurde die Flechtensäure in Ammoniak gelöst, so färbte sich die Lösung ziemlich rasch gelb, dann braun; die frisch bereitete Lösung gab mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium weiße flockige, aus kleinen Nadeln bestehende Niederschläge von ochrolechiasaurem Baryum bezw. Calcium. Von beiden genannten Salzen ist das Calciumsalz das schwererlösliche in kaltem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich

die Säure erst farblos, doch wurde die Lösung beim Erwärmen bald dunkelbraunrot.

Was dann die oben bezeichnete Fraktion vom Schmelzpunkt 283°—285° betrifft, so ließ sich der Schmelzpunkt derselben durch Umkristallisieren der Substanz aus heißem Eisessig auf 289° erhöhen. Nach den wenigen Versuchen zu schließen, die mit dieser in sehr geringer Menge erhaltenen Substanz vorgenommen werden konnten, ist dieselbe der Ochrolechiasäure sehr ähnlich.

Aus dem obigen ergibt sich, daß mindestens eine Substanz von niedrigerem Schmelzpunkt als die Ochrolechiasäure ihn besitzt, in deren alkoholischen Mutterlauge bleibt. Es gelang nun auch durch Verdunsten dieser Mutterlauge und Umlösen der so gewonnenen Kristallisation eine Fraktion zu gewinnen, welche gleich der Parellsäure bei 263°—265° schmolz, in kleinen weißen Nadeln kristallisierte, welche bitter schmeckten, sich in verdünnter Kalilauge mit gelblicher Farbe lösten, ebenso in Ammoniak nach vorherigem Aufquellen. Die ammoniakalische Lösung gab mit Chlorbaryum und Chlorcalciumlösung gallertartige Fällungen. Die alkoholische Lösung, welche deutlich sauer reagierte, gab mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung. Zu konzentrierter Schwefelsäure verhielt sich diese Säure ganz so wie Parellsäure. Leider konnte das Verhalten dieser Fraktion zu Kalilauge wegen Mangel an Substanz nicht genügend studiert werden; zu erwarten war die Bildung von Parinsäure, welche sich durch die prächtige blaue Eisenreaktion, die sie zeigt, leicht zu erkennen gibt. Die kleine Menge Säure, welche im vorliegenden Falle erhalten wurde, zeigte eine Eisenreaktion, welche zwischen der der Ochrin- und Parinsäure stand. Wahrscheinlich war daher die Säure noch nicht ganz frei von Ochrolechiasäure; im ganzen stimmte aber diese Säure gut mit Parellsäure überein.

Die fragliche Flechte enthielt somit neben erheblichen Mengen Lecanorsäure Ochrolechiasäure, eine damit ähnliche Säure vom Schmelzpunkt 289° und mit großer Wahrscheinlichkeit etwas Parellsäure. Zugleich folgt hieraus, daß Schunck nicht die eigentliche *Lecanora parella* untersuchte, sondern die *Pertusaria lactea*, welche freilich, wohl mit Unrecht, von den

Lichenologen als eine besondere Form der *Lecanora (Ochrolechia) parella* angesehen wird.

Hämatomma coccineum var.?

Diese Flechte wurde von mir auf einer Mauer bei Wildbad, am oberen Wege von Wildbad nach Calmbach, kurz vorher, ehe man in den Wald kommt, aufgenommen, wo sie eine größere Fläche bedeckte. Zwar trug die Flechte reichlich Apothecien, allein die Sporenschläuche waren, wie häufig bei *Häm. coccin.*, leer. Die gleiche Flechte kommt auch häufig auf Mauern, links der Enz, in den Kuranlagen vor, so namentlich an einer Mauer am oberen Charlottenweg, jedoch stets ohne Apothecien und meist in fast kreisrunden Wucherungen, welche häufig gegen die Peripherie leicht rosa gefärbt sind und inmitten Häufchen von Soredien erkennen lassen. Das zu meiner folgenden Untersuchung dienende Material war jedoch von dem eingangs erwähnten Standort.

Die fein gepulverte Flechte gab bei der Extraktion durch Äther am Rückflußkühler eine weiße Kristallisation A in bedeutender Menge, dann die Ätherlösung nach Beseitigung von A beim Waschen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbikarbonat eine Säure B an diese, jedoch nur in sehr geringer Menge, während dann die Ätherlösung bei der Destillation noch einen reichlichen, kristallinischen Rückstand C lieferte.

Die Fraktion A ließ nun bei der Behandlung mit heißem Benzol einen weißen kristallinischen Rückstand zurück, welcher aus einer Säure bestand und die identisch war mit der Säure B, die mittels Salzsäure und Äther aus der kalischen Lösung abgeschieden werden konnte. Diese Säure gab in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine prächtig blaue Färbung und erwies sich in jeder Weise als Coccinsäure.[1])

Beim Erkalten der Benzollösung kristallisierte rasch eine Substanz in kleinen sechseckigen und zum geringeren Teil auch in viereckigen Täfelchen, während sich aus der überstehenden Lösung allmählich derbe farblose Prismen abschieden. Solche Prismen waren auch in der ersteren Kristallisation eingestreut. Durch Abgießen der Mutterlauge und Abschlämmen ließ sich

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 558.

die feinere Kristallisation für sich gewinnen, während die derberen Kristalle, soweit sie in der feinen Kristallisation eingelagert waren, in der Hauptsache beim Schlämmen im Gefäß zurückblieben. Diese derberen Kristalle, welche sich namentlich an den Gefäßwänden abgeschieden hatten, bestanden aus Atranorin, dessen Schmelzpunkt bei 187°—189° gefunden wurde, während der Schmelzpunkt der feineren Kristallisation gegen 145° lag. Da in letzterer sichtlich noch einige Kristalle von Atranorin beigemengt waren, wie die mikroskopische Untersuchung derselben ergab, so wurde versucht, das Atranorin durch Umkristallisieren der Masse aus heißem Benzol zu entfernen, jedoch ohne dieses Ziel zu erreichen, indem die schließliche Kristallisation, ohne den Schmelzpunkt von etwa 145° zu ändern, immer noch da und dort Kristalle von Atranorin erkennen ließ. Allerdings war der Schmelzfluß bei 145° noch nicht ganz klar, sondern erst klar gegen 160°. In diesem Zustand gab die Substanz von

0,188 g, bei 100° getrocknet, 0,495 g CO_2 und 0,1465 g H_2O = 71,80 % C und 8,72 % H.

Diese Substanz gab nun in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid dunkelbraunrote Färbung. Verdünnte Kalilauge nahm aus dieser Substanz den eisenfärbenden Körper heraus und hinterließ als kristallinisches Skelett einen anderen Körper zurück. Dieser letztere Körper ließ sich durch Umkristallisieren aus heißem Eisessig, Benzol oder Chloroform bequem reinigen, schied sich aus letzterem in kleinen sechsseitigen Tafeln ab, welche dem hexagonalen Kristallsystem angehörten, die Kombination P. o P zeigten und nichts anderes als Zeorin waren. Aus Aceton kristallisierte derselbe in prächtigen sechsseitigen Doppelpyramiden.

0,1885 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5555 g CO_2 und 0,1945 g H_2O.

Für das Zeorin habe ich früher[1]) die Formel $C_{32}H_{52}O_4$ ermittelt. Dieselbe ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,41	80,37 %
H	11,42	11,54 „ .

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 482.

Das fragliche Zeorin schmolz allerdings schon bei 228° bis 230°, allein bei raschem Erhitzen wurde auch der Schmelzpunkt 236° gefunden, wie bei Zeorin von anderer Herkunft. Zopf[1]) gibt den Schmelzpunkt des wiederholt aus Chloroform umkristallisierten Zeroins zu 247°—252° an; indes hob sich der Schmelzpunkt des vorliegenden Körpers nicht im geringsten, als er wiederholt aus Chloroform umkristallisiert wurde. Zeorin wurde schon von Zopf[2]) für *Hämatomma coccineum* und *Hämatomma coccineum var. leiphaemum* nachgewiesen, während nach meinen Versuchen *Hämatomma coccineum var. abortivum*[3]) frei davon war. Dagegen enthielt letztere Flechte das Hämatommin $nC_{10}H_{16}O$, das zum Zeorin in Beziehung stehen dürfte, insofern es bei $n = 4$ ein Homologes $C_{40}H_{64}O_4$ zu demselben wäre. Wird das Zeorin in chloroformischer Lösung mit konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) geschüttelt, so nimmt letztere zunächst eine gelbliche Farbe an, während die Chloroformlösung kaum eine Farbe annimmt; nach mehreren Stunden wird aber die Chloroformlösung schön rot. Weniger konzentrierte Schwefelsäure, z. B. solche von 1,76 spez. Gew., wirkt weniger energisch auf die Chloroformlösung ein, die dann etwa hellrot wird.

Was dann den Eisenchlorid färbenden Körper betrifft, welcher von der Kalilauge gelöst wurde, so färbt sich dessen Lösung gelb, die bald immer dunkler wird. Zu seiner Gewinnung wurde die betreffende Lösung so rasch wie möglich mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welch letzterer dann bei seiner Destillation einen gelblichen kristallinischen Rückstand zurückließ, aus welchem aber der betreffende Kristallkörper leicht farblos erhalten werden konnte. Dieser Körper erwies sich nun als identisch mit Atranorin. Wir haben also in dem gegen 145° schmelzenden Körper eine additionelle Verbindung von gleichen Molekülen Zeorin und Atranorin vor uns, nämlich $C_{52}H_{88}O_4$, $C_{19}H_{18}O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,03	71,80 %
H	9,23	8,72 „ .

---

[1]) Ann. Chem. 288, 50.
[2]) Ann. Chem. 288, 30; 321, 46.
[3]) Dies. Journ. [2] 65, 557.

Daß die prozentische Zusammensetzung dieses Körpers nicht ganz mit der Berechnung übereinstimmt, ist darauf zurückzuführen, daß es nicht möglich war, denselben durch Kristallisation völlig von freiem Atranorin zu trennen, obgleich letzteres sich langsamer aus der Benzollösung abscheidet als die Verbindung mit Zeorin. Diese Verbindung ist um so interessanter, als das Zeorin sonst keine Neigung zeigt, sich mit anderen Körpern zu verbinden und das Atranorin, wie schon sein Name sagt, keine Säure ist; letzteres ist vielmehr das Kondensationsprodukt eines Esters mit einer Säure, nämlich von Betorcinolmethylester mit Hämatommsäure (nicht zu verwechseln mit der Hämatommsäure von Zopf, welche keine Säure, sondern der Äthylester einer Säure: $C_8H_9O_3.COOC_2H_5$ der wirklichen Hämatommsäure ist), nämlich:

$$CH_3OCO.C_8H_8O_2.CO.C_8H_9O_3.$$

Das Atranorin verbindet sich zwar mit Baryt und Alkalien, allein diese Verbindungen sind durch freie Phenolhydroxyle bedingt, die es, wie auch z. B. das Orcin enthält, und es sind diese Verbindungen auch keine Salze, als welche sie Zopf anspricht. Immerhin könnten diese Hydroxyle die Ursache der Verbindung des Atranorins mit Zeorin sein.

Was endlich die Fraktion C betrifft, so wurde dieselbe mit Eisessig abgespült und erwies sich dann im wesentlichen aus Atranorin bestehend, das wegen der Beimengung von kleinen Mengen Zeorin-Atranorin gegen 180° schmolz. Durch Behandlung dieser Masse mit verdünnter Kalilauge wurde das Atranorin in Lösung gebracht, während das Zeorin ungelöst blieb.

Der Eisessig, mit welchem die Fraktion C behandelt worden war, gab nach dem Erwärmen und Zumischen von wenig heißem Wasser eine reichliche Kristallisation, aus welcher nach der Behandlung mit verdünnter Kalilauge etwas Zeorin erhalten wurde. Die Mutterlauge von vorbezeichneter Kristallisation wurde abermals erwärmt und neuerdings mit heißem Wasser versetzt, jedoch in der Art, daß durch Wasser nur eine starke milchige Trübung erfolgte. Alsdann erstarrte die Lösung beim Erkalten zu einem Magma äußerst dünner langer Nadeln. Diese Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt und aus heißer verdünnter Essigsäure umgelöst, wobei die

Substanz wieder in zarten weißen Nadeln erhalten wurde. Diese Substanz unterscheidet sich von dem früher beschriebenen Hämatommin um 2 At. H, wie sich aus der folgenden Analyse ergibt.

0,0882 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2872 g CO_2 und 0,090 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden:
C	77,84	77,71 %
H	11,76	12,10 „ .

Ich nenne diese Substanz daher Hydrohämatommin, jedoch dürfte die Formel desselben vervierfacht, also $C_{40}H_{72}O_4$ geschrieben werden müssen, da die Eigenschaften dieser Substanz auf einen Zusammenhang derselben mit dem Zeorin hinweisen.

Das Hydrohämatommin schmilzt bei 101°, ist geschmacklos, löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, nicht in Kalilauge, Sodalösung, Wasser, zeigt in alkoholischer Lösung, die vollkommen neutral reagiert, weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgendwelche Färbung, wird dagegen von konz. Schwefelsäure bei 15°—20° schön rot gefärbt, ohne sich merklich darin zu lösen. Beim Erwärmen löst es sich aber in der Säure, die nun dadurch schwarzbraun wird. Wird die chloroformische Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich letztere allmählich bräunlich, die Chloroformlösung dagegen schön rot. Es gleicht darin vollkommen dem Zeorin.

Der Zusammenhang der drei Substanzen Zeorin, Hämatommin und Hydrohämatommin ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zeorin, $C_{52}H_{88}O_4$ } Differenz $12CH_2$.
Hämatommin, $C_{40}H_{64}O_4$ } Differenz 8H.
Hydrohämatommin, $C_{40}H_{72}O_4$

Pulveraria chlorina Ach.
= *Lepraria* (*Lepra*) *chlorina* Ach.

In dieser Flechte, welche ich unter dem Namen *Pulveraria chlorina* mit dem Autornamen Acharius in diesem Journal[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 540.

erwähnte und welche auf Gneis und Glimmerschiefer bei St. Anton gesammelt worden war, fand ich in Bestätigung der Angaben von Zopf[1]) Vulpinsäure und Calycin, außerdem Leprarsäure, die offenbar Zopf übersehen hatte.

Zopf[2]) hat nun neues Material von St. Anton angeblich genau nach meinen Angaben untersucht, jedoch darin keine Leprarsäure gefunden, sondern kleine Mengen einer anderen, bei 124°—125° schmelzenden Säure, welche von einer Beimengung einer anderen Leprarie herrühre, die er unbewußt mit gesammelt habe. Zopf meint daher, daß es mir gerade so gegangen wäre wie ihm zuletzt und ich eine andere Leprarie mitgesammelt hätte, ohne es zu ahnen.

Als ich vor mehreren Jahren die Rosannaschlucht zum Zweck des Einsammelns fraglicher Leprarie, auf welche mich Arnold aufmerksam gemacht hatte, besuchte, waren dort an mehreren Felswänden rechts von der Rosanna größere Flächen mit dieser gelben Leprarie bedeckt, die jedoch nach außen an mehreren Stellen einer grauweißen Leprarie Platz machte. An einigen Stellen war die gelbe Flechte in dicken Polstern vorhanden und Streifen in diesen legten Zeugnis davon ab, daß hier jemand schon fragliche Flechte gesammelt habe. Da ich vermutete, daß das von Zopf untersuchte Material diesen Stellen entnommen war, so sammelte ich rechts und links davon mein Material, jedoch mit der Vorsicht, daß das Abschaben der Leprarie nicht zu weit nach der Richtung ausgedehnt wurde, wo die grauweiße Leprarie war. Außerdem wurde die gelbe Leprarie an einigen, weniger leicht zugängigen Stellen aufgenommen, die vorzügliches Material aufwiesen. Zudem wurden die Stellen, an welchen die Flechte gesammelt werden sollte, vorher mit einer guten Lupe untersucht, und so darf ich behaupten, daß meine gelbe Lepraria, die ich in einer Menge von 70 g sammelte, frei von jeder anderen Leprarie war. Eine kleine Probe jener Flechte, welche ich meinem Herbar einverleibte, ergab denn auch bei der jetzigen mikroskopischen Nachprüfung nichts Fremdartiges. Aus allem ergibt sich daher, daß die fragliche Flechte von St. Anton

[1]) Ann. Chem. 284, 120.
[2]) Ann. Chem. 338. 41.

tatsächlich Leprarsäure enthielt. Freilich war der Gehalt der Flechte an dieser Säure sehr gering, indem aus der genannten Menge nur wenige Centigramm Leprarsäure erhalten wurden. Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, daß bei nicht ganz exaktem Arbeiten diese Säure auch übersehen werden kann.

Ich hatte ferner die Leprarie als *Lepraria chlorina* Acharius bezeichnet, womit ich nach Zopf einen weiteren Irrtum begangen hätte, und zwar einen lichenologischen. Indes folgte ich bei der Bestimmung der Flechte dem Werke: Die Lichenen Deutschlands usw. von Rabenhorst, und wäre daher wohl Rabenhorst für diesen vermeintlichen Irrtum verantwortlich zu machen. Glücklicherweise lag in diesem Material wirklich die Achariussche Flechte vor. Als Acharius diese Art aufstellte, hielt er sich nur an äußerliche Merkmale der Flechte, die aber dieselbe vielfach mit einer anderen Flechte gemein hat; so kam es denn, daß man schließlich zwei Leprarien unter *Lepra chlorina* verstand und natürlich mit einander verwechselte. Eine solche Verwechselung fand sogar vor wenigen Jahren durch Zopf[1]) statt, worüber sich derselbe freilich jetzt ausschweigt. Von den beiden Leprarien kommt die eine, und zwar die von Acharius auf kieselhaltigem Gestein, namentlich auf Sandstein, Gneis, Glimmerschiefer, Granit vor; sie enthält in ihren Zellen zahlreiche Kristalle, welche im wesentlichen aus Vulpinsäure bestehen. Wird diese Flechte mit alkoholischer Kalilauge betupft, so tritt keinerlei Färbung derselben ein.

Stenhammar glaubte einmal an dieser Flechte Fruktifikationsorgane bemerkt zu haben, und wird daher seitdem die sterile Form dieser Flechte als zu *Calicium chlorinum* Sten. gehörig angesprochen; allein außer Stenhammar hat niemand diese Organe gesehen. Es dürfte somit mehr als wahrscheinlich sein, daß sich Stenhammar in der Zugehörigkeit jener Organe zur sterilen *Lepraria chlorina* geirrt hat. Auch Nylander wollte an der gelben Leprarie von Fontainebleau Apothecien bemerkt haben, allein aus der bezüglichen Untersuchung Körbers scheint hervorzugehen, daß diese Apothecien

[1]) Zopf, Beiträge zur Physiologie und Morphologie niederer Organismen, S. 55 (1892).

mit der leprösen Flechte nicht in genetischem Zusammenhang standen. In keinem Falle wird man somit die *Lepraria chlorina* Ach. mit dem *Calicium chlorinum* Stenhammar in Beziehung zu bringen oder beide wohl gar als ein und dieselbe Flechte zu erklären haben, die in der Regel nur steril angetroffen werde.

Eine andere sterile gelbe Flechte, welche da und dort die Felswände auf größere Strecken bedeckt, kommt dagegen auf kalkhaltigem Gestein, auf Dolomit und Ähnlichem, vor, jedoch greift dieselbe bisweilen auch auf kieselsäurehaltiges Gestein hinüber. Der gelbe Farbstoff, den diese Art aufweist, ist nicht in der Zelle abgelagert, sondern auf der Zellmembran, die sich auf Zutritt von alkoholischer Kalilauge dann rot färbt. Der Farbstoff, den diese Art enthält, ist das Physcion, $C_{16}H_{12}O_5$, welches der Flechtengattung *Xanthoria* in allen ihren Arten und Varietäten eigen ist und deren gelbe Farbe bedingt. Um diese zweite gelbe Leprarie von der ersteren zu unterscheiden, schlage ich daher vor, sie *Lepraria xanthina* zu nennen. Diese Flechte findet sich nun sehr schön entwickelt im Gampertonatal (Vorarlberg) vor, ferner auf den feuchten Jurafelsen der Meyerbergklamm bei Lofer (Salzkammergut), wo sie Zopf aufnahm, sowie vielfach auf Mauern, z. B. bei Stuttgart. Diese Flechte läßt in ihren Zellen keine gefärbten Kristalle erkennen. Von welcher Flechte diese Leprarie deriviert oder zu welcher sie gehört, läßt sich nicht bestimmt sagen; hier, bei Stuttgart, wird sie häufig in der Nähe oder in Gesellschaft von *Gasparrinia decipiens* Arn. angetroffen, so daß es mindestens sehr wahrscheinlich erscheint, daß hier jene Leprarie aus den Brutzellen der genannten Gasparrinia besteht.

Stein[1]) untersuchte früher eine Flechte von den Sandsteinwänden der sächsischen Schweiz, die er zu der *Xanthoria parietina*, der bekannten Wandflechte, glaubte in Beziehung bringen zu sollen, die aber nichts anderes als *Lepraria chlorina* Ach. war, während die Flechte, welche Zopf[2]) 1892 unter

---

[1]) Dies. Journ. 91, 100.

[2]) Zopf. Beiträge zur Physiologie und Morphologie in den Organismen, S. 55 (1892).

dem Namen *Lepraria chlorina* Ach. untersuchte, unsere *Lepraria xanthina* war. Beide Leprarien lassen sich leicht von einander unterscheiden, indem sich die erstere mit alkoholischer Kalilauge nicht färbt, wie Hr. Prof. Fünfstück an der originalen Flechte von Acharius noch ganz besonders nachgewiesen hat, während die andere Leprarie sich damit rot färbt. Acharius sammelte seine Leprarie auf Sandstein und wird nun auch von mehreren Lichenologen, so z. B. von Zopf, hervorgehoben, daß das Substrat für diese Leprarie nur Sandstein sein könne, allein Körber hat schon dargetan, daß diese Leprarie auch auf anderem kieselsäurehaltigen Gestein vorkommt. Tatsache ist, daß die von mir bei St. Anton auf Gneis und Glimmerschiefer gesammelte Flechte vollkommen identisch mit der auf Granit bei Todtmoos und auf Sandstein in der sächsischen Schweiz gesammelten *Lepraria chlorina* Ach. ist. Daran ändert auch nichts der Gehalt der ersteren Flechte an Leprarsäure, als auch der von Zopf[1]) in der betreffenden Flechte vom Königstein ermittelte Gehalt an Usnetinsäure (Stereocaulsäure).

Lepraria latebrarum Ach.

Nach Arnold umfaßt der Begriff *Lepraria latebrarum* die sterilen Formen mehrerer Flechten, nach Körber ist derselbe unbestimmt. Rabenhorst sagt, daß die *Lepraria latebrarum* polsterförmig dick, verbreitet, staubig, weich, schmutzigweißlich oder grau sei und an schattigen Felsen überall nicht selten. Nach Zopf ist dieselbe in dünnerer oder dickerer, heller- oder dunkelaschgrauer bis rötlicher, staubiger Form an feuchten schattigen Wänden von nur kieselhaltigen Gesteinen (Sandstein, Porphyr) zu suchen, sonach nicht überall. Zopf[2]) untersuchte fragliche Leprarie aus der Nähe von Blankenburg, aus der sächsischen Schweiz und dem Grödner Tale und fand darin „Leprarin“ und eine bei 128° als Roccellsäure angesprochene Säure, später[3]) auch Atranorin, das er anfänglich übersehen hatte. Da indes für die „Roccellsäure“ keinerlei analytischen Belege beigebracht waren, so ließ ich[4])

[1]) Ann. Chem. 288, 58. [2]) Daselbst 295, 290.
[3]) Ann. Chem. 313, 318.
[4]) Dies. Journ. [2] 58, 542.

es zweifelhaft sein, ob hier Roccellsäure oder vielleicht die ihr sehr ähnliche Oxyroccellsäure vorliege. Jedoch brachte später Zopf[1]) sehr gut zur Formel der Roccellsäure stimmende Analysen bei, welche ihm einer seiner Analytiker lieferte, und damit würden meine Zweifel scheinbar erledigt sein[2]). Was mich nun bewog, dennoch nach dieser Flechte zu fahnden, war, daß ich die von Zopf[3]) für das „Leprarin" angeführte Formel für nicht richtig hielt.

Ich habe daraufhin diese Flechte, die ja an ihrem Gehalt an „Leprarin" leicht zu erkennen sein sollte, im südlichen und mittleren Schwarzwald an mehreren Orten gesucht, jedoch ohne Erfolg. Erst in der sächsischen Schweiz gelang es mir, diese „Leprarin" haltige Flechte an einer Felswand zu finden, die keineswegs schattig war. An dieser Stelle war diese Flechte von *Lepraria chlorina* begleitet, in welcher sie mehr oder weniger große Inseln bildete, so daß es möglich war, ein reines Material davon einwandsfrei zu sammeln. Diese Flechte war übrigens nicht polsterförmig, sondern krustenförmig, von Farbe grau, ins Rötliche spielend. Etwa 200 m davon im Tale nahm ich noch an einer schattigen Stelle anscheinend die gleiche Flechte auf, nur war dieselbe dort nicht von der gelben Leprarie begleitet, auch war dieselbe nicht krustig, sondern polsterförmig, hellgrau. An anderem Orte[4]) habe ich schon angeführt, daß die Flechte von letzterer Stelle kein „Leprarin" enthielt und daß sich bei der Untersuchung der ersteren Flechte das „Leprarin" als eine wirkliche Säure entpuppte, die ich nach ihrer Abstammung Leprariasäure nannte und daß diese Säure noch von Oxyroccellsäure und kleinen Mengen von Usninsäure, Talebrarsäure und Atranorin begleitet sei.

Zopf[5]) bestreitet nun das Vorkommen von Usninsäure und Talebrarsäure in fraglicher Flechte und meint, daß die Oxyroccellsäure durch Umwandlung der Roccellsäure entstanden

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 542. [2]) Daselbst [2] 62, 478.

[3]) Ann. Chem. 297, 310. — Daß die dort angeführten Analysenwerte, die ich ja beanstandete, tatsächlich unrichtig waren, darüber schweigt Zopf in Ann. Chem. 340, 289.

[4]) Dies. Journ. [2] 68, 66.

[5]) Ann. Chem. 340, 290, 291.

sei. Diese Umwandlung soll durch das Umkristallisieren der Säure aus kochendem Eisessig bedingt sein; wie das freilich möglich sein soll, darüber schweigt Zopf.

Was nun den Gehalt der fraglichen Leprarie an Usninsäure und Talebrarsäure betrifft, so bemerke ich, daß diese Flechte absolut frei von jeder anderen Leprarie war, so daß die beiden genannten Säuren tatsächlich Bestandteile der lepraria säurehaltigen Flechte von genanntem Standorte sind.

Was dann die Oxyroccellsäure betrifft, so greife ich deshalb auf eine Untersuchung zurück, die ich vor zwei Jahren mit einer Probe lepraria säurehaltiger Flechte vornahm, welche ich auf einer Felswand der Porphyrfelsen hinter dem alten Schloß in Baden-Baden sammelte. Diese Flechte stammt jedoch nur aus der mittleren Höhe der Felsen, während die Flechte an der Basis der Felsen keine Lepraria säure enthielt. Die von mir nun näher untersuchte Flechte war weniger krustig als die in der sächsischen Schweiz gesammelte, dagegen polsterförmig staubig, dunkelaschgrau, etwas ins Rötliche spielend, auch frei von jeder anderen Leprarie und enthielt außer großen Mengen Lepraria säure noch eine bei 128° schmelzende Säure, ferner eine bei einer etwas höheren Temperatur schmelzenden Säure, welche neu ist und welche ich Neobrarsäure nenne und neben dem indifferenten Atranorin noch einen zweiten in zarten Nadeln kristallisierenden indifferenten Körper, mit welchem ich mich leider noch nicht näher befassen konnte. Usninsäure und Talebrarsäure fehlten hier. Was die bei 128° schmelzende Säure betrifft, so war dieselbe nur aus heißer verdünnter Essigsäure umkristallisiert worden und

0,218 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,522 g CO_2 und 0,2015 g H_2O.

Daraus folgt, daß auch hier, wenigstens im wesentlichen, Oxyroccellsäure vorliegt.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_6$:	Gefunden:
C	64,50	65,30 %
H	10,19	10,34 „ .

Ich habe im vorigen Jahre gelegentlich meines längeren Aufenthaltes in Baden-Baden diese Flechte an der gleichen Stelle in größerer Menge gesammelt, dieselbe jetzt in Untersuchung genommen und so hoffe ich, in meiner nächsten Mitteilung über Flechten ausführlich über fragliche Leprarie

berichten zu können; ich beschränke mich deshalb auf das Vorstehende.

Im Anschluß an diese Mitteilungen erlaube ich mir noch einiges über

Parellsäure

zu berichten. Diese Säure fand ich bekanntlich in *Roccella tinctoria* von einer neueren Sendung[1]), während die gleiche Flechte, welche ich früher[2]) untersuchte, frei davon war. Außerdem wurde diese Säure von mir in folgenden Flechten gefunden: *Rhizocarpon geographicum var. lecanorinum*[3]), *geronticum*[3]) *und contiguum*[4]), *Darbishirella gracillima*[5]), *Cladonia pyxidata*[6]), *Placodium circinatum (var. radiosum?)*[7]) *Lecanora sordida var. glaucoma*[8]), letztere drei bei Feuerbach gesammelt, in einer als *Pulveraria latebrarum* angesprochenen Flechte[9]) und in *Usnea ceratina* von Java[10]). Zopf[11]) hat es inzwischen für zweckmäßig gefunden, meine Angabe über das Vorkommen der Parellsäure in der *Lecanora sordida var. glaucoma* zu beanstanden, weil ich nur kurz die Darstellung derselben angab, nicht aber eine spezielle Begründung des Vorkommens dieser Säure. Ich erlaube mir dazu zu bemerken, daß fragliche Säure sorgfältig mit der Parellsäure aus *Rhizocarpon geographicum* verglichen und dabei auch nicht der geringste Unterschied bemerkt wurde, so daß ich mich wohl darauf beschränken konnte, anzugeben, daß diese Säure der fraglichen *Lecanora* Parellsäure sei. Für einen Anfänger freilich, das gebe ich zu, würde diese Kürze in der Angabe wohl nicht genügen. Während aber das Vorkommen der Parellsäure der genannten *Lecanora* über allem Zweifel erhaben ist, konnte ich[12]) berechtigte Zweifel über das Vorkommen dieser Säure in mehreren Stereocaulonarten aussprechen, die Zopf[13]) in diesen Flechten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 264.
[2]) Ann. Chem. 139, 24.
[3]) Dies. Journ. [2] 58, 510, 517.
[4]) Daselbst [2] 58, 526.
[5]) Daselbst [2] 57, 264.
[6]) Daselbst [2] 57, 272.
[7]) Daselbst [2] 62, 465.
[8]) Daselbst [2] 58, 487.
[9]) Daselbst [2] 58, 543.
[10]) Daselbst [2] 65, 537.
[11]) Ann. Chem. 327, 345.
[12]) Dies. Journ. [2] 62, 443, auch Anmerkung.
[13]) Ann. Chem. 288, 58, 60, 61.

gefunden haben wollte, da diese für Parellsäure angesprochene Säure insbesondere mit Eisenchlorid eine Farbreaktion zeigt, die in der Nüance von der, welche die Parellsäure zeigt, ganz erheblich abweicht. Wiederholt habe ich das *Stereocaulon coralloïdes* untersucht, habe mich aber durchaus nicht davon überzeugen können, daß die gegen 260° schmelzende, in kleinen Nadeln kristallisierende Säure derselben Parellsäure sei.

Da ich von der aus *Rhizocarpon geographicum* erhaltenen Parellsäure noch eine größere Menge besaß, so glaubte ich in Anbetracht der oben bei Ochrolechiasäure angeführten Beobachtungen noch einige Versuche mit derselben ausführen zu sollen.

Wird die Parellsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und die gelbe Lösung sofort oder wenige Augenblicke danach mit Salzsäure übersättigt, so fällt ein gelatinöser Niederschlag aus, der aus unveränderter Parellsäure besteht. Läßt man aber diese Lösung etwa zehn Minuten lang stehen, und ist mindestens das dreifache Äquivalent Kaliumhydroxyd zugegen, so erzeugt dann Salzsäure in dieser Lösung einen Niederschlag von mehr oder weniger veränderter Säure, die in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine violette bis bläuliche Färbung gibt. Bleibt die Lösung noch länger stehen, so verwandelt sich die Parellsäure vollständig in eine neue Säure, die ich Parinsäure nenne. Zur Darstellung der Parinsäure wurde die Pärellsäure in einem Überschuß von mäßig konzentrierter Kalilauge gelöst und diese Lösung eine halbe Stunde lang stehen gelassen, darnach die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Während die Parellsäure in Äther sehr schwer sich löst, ist dagegen die neue Säure darin sehr leicht löslich, so daß zur Extraktion derselben nur wenig Äther erforderlich ist. Bei der Destillation des Äthers bleibt dann die Parinsäure in weißen kurzen Prismen zurück und wird schon nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol oder Aceton rein erhalten.

Die Parinsäure kristallisiert wasserfrei und verliert daher bei 100° nichts von ihrem Gewicht.

0,2015 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,423 g CO_2 und 0,080 g H_2O.

0,2018 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,424 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

0,2230 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,164 g AgJ.

Hieraus folgt für die Parinsäure die Formel $C_{16}H_{14}O_8 = C_{15}H_{11}O_7 \cdot OCH_3$.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	57,46	57,25	57,29 %
H	4,22	4,48	4,51 „
OCH_3	9,28	—	9,52 „.

Die Bildung dieser Säure aus der Parellsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O_9 = C_{16}H_{14}O_8 + C_5H_2O.$$

Ohne Zweifel tritt dabei auch Wasser mit in Reaktion, ob ein oder mehrere Mol. H_2O läßt sich jetzt noch nicht sagen, da das zweite Zersetzungsprodukt nicht gefaßt werden konnte. Sicher ist, daß bei dieser Zersetzung nicht CO_2 entstand, denn einesteils entwickelte sich bei der Übersättigung der kalischen Lösung mit Salzsäure keine Kohlensäure und andernteils begegnen wir derselben sofort, wenn die Parinsäure mit Barytlösung erhitzt wird; die CO_2-Gruppe, welche in der Parellsäure enthalten ist und durch Baryt eliminiert werden kann, geht also bei der Behandlung der Parellsäure mit Kalilauge unverändert in die Parinsäure mit über.

Die Parinsäure kristallisiert in farblosen, derben, wasserfreien Prismen, löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Äther, weniger in Chloroform, ziemlich gut in Essigsäure. Aus der heißen mit Wasser verdünnten alkoholischen oder acetonischen Lösung kristallisiert die Säure beim Erkalten leicht. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lakmuspapier und färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid intensiv blau, auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung gelb; jedoch verblaßt die gelbe Farbe auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung. Gegen 230° schmilzt die Säure unter Zersetzung. In Kalilauge oder in Barytwasser löst sich die Säure mit gelber Farbe. Wird die Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat in Wasser gelöst, gekocht, so trübt sich die Lösung alsbald, indem sich kohlensaurer Baryt abscheidet. Dieses Erhitzen wurde eine halbe Stunde lang fortgesetzt und der ausgefallene Baryt in Sulfat übergeführt.

In dieser Weise gaben 0,239 g Säure 0,149 g SO_4Ba = 62,5 %, während die obige Formel 66,8 % verlangt.

Die vom Baryumcarbonat getrennte Lösung gab auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure einen weißen flockigen, bald

kristallinisch werdenden Niederschlag einer neuen Säure, die ich Parininsäure nenne. Nur Spuren dieser Säure bleiben gelöst, welche sich aber durch Ausschütteln der Lösung mit Äther leicht gewinnen lassen. Die mittels Salzsäure gefällte Säure wurde durch Umkristallisieren aus mäßig verdünntem heißen Aceton gereinigt und so in zarten glänzenden Nadeln erhalten, deren Glanz freilich beim Trocknen an der Luft schwach matt wurde.

0,1375 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0058 g H_2O.

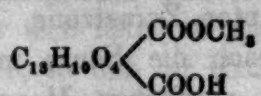
0,156 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0065 g H_2O.

0,1313 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,293 g CO_2 und 0,056 g H_2O.

Daraus folgt für die wasserfreie Parininsäure die Formel $C_{14}H_{12}O_6$, für die kristallwasserhaltige $3C_{14}H_{12}O_6 + 2H_2O$. Vermutlich enthält die vollkommen unverwitterte Säure auf 1 Mol. Säure 1 Mol. H_2O, so daß sie dann $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$ wäre.

	Berechnet für $3C_{14}H_{12}O_6 + 2H_2O$:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	4,17	6,12	4,22	4,17 %
		$C_{14}H_{12}O_6$:		
C		60,84	60,86 %	
H		4,38	4,73 „	

Bei der Titration der Parinsäure mit Ammoniak (100 ccm : 0,5615 NH_3) ergab sich $M = 273$, während sich nach obiger Formel 276 berechnen. Als Indikator diente Lakmus. Hiernach enthält die Parininsäure nur eine Carbohydroxylgruppe, ist daher einbasisch und da sich ihre Bildung aus der Parinsäure nach der Gleichung $C_{16}H_{14}O_8 + H_2O = C_{14}H_{12}O_6 + CO_2 + CH_3.OH$ vollzieht, so ergeben sich die weiter aufgelösten Formeln der beiden Säuren zu:



Parinsäure

$C_{13}H_{11}O_4.COOH$

Parininsäure.

Die Parininsäure kristallisiert in zarten weißen Nadeln, welche wie erwähnt Kristallwasser enthalten und wenn bei 100° getrocknet, sich bei 215° zu bräunen beginnen und sich gegen 225° unter Verkohlung zersetzen. Die Säure löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, namentlich beim Erwärmen, wenig in Chloroform. Ihre alkoholische Lösung rötet blaues Lakmuspapier, färbt sich mit wenig

Eisenchlorid prächtig blau, mit wenig Chlorkalklösung gelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich diese Säure zunächst nicht und läßt dieselbe farblos, später wird aber die Schwefelsäure gelb, die Parininsäure rot und letztere geht dann beim Erwärmen mit tiefgelber Farbe in Lösung; jedoch wird die Lösung beim längeren Erwärmen dunkelbraun. Wird die Säure mit Ammoniakliquor übergossen, so quillt dieselbe zu blaßgelben gelatinösen Massen auf, die sich später zum Teil in gelbliche Nadeln umsetzen, zum Teil sich mit gelber Farbe lösen. Auch wenn die alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisiert wird, scheiden sich solche Nadeln ab, während die überstehende Lösung beim Verdunsten das Salz zum Teil gelatinös zurückläßt, das sich sehr wenig in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen löst sich sowohl das gelatinös abgeschiedene, wie das kristallisierte Salz und wird es beim Erkalten meist in kleinen Nadeln wiedererhalten. Wird die alkoholische konzentrierte Lösung des Ammoniumsalzes mit wenig Chlorbaryum oder Chlorcalciumlösung vermischt, so entsteht zunächst keine Fällung, dagegen erzeugt Wasser darin die Abscheidung der betreffenden Salze in gelblichen Flocken, die allmählich kristallinisch werden. Mit Silbersalpeter gibt die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes einen gelblichen flockigen Niederschlag, der sich jedoch überaus schwer absetzt und sich anscheinend in Wasser sehr schwer löst.

Wird die erwärmte wäßrige mäßig konzentrierte Lösung des Ammoniumsalzes mit einem kleinen Überschuß von Chlorbaryum vermischt, so scheidet sich beim Erkalten das Baryumsalz in kleinen gelblichen Nadeln ab, die sich in heißem Wasser gut lösen.

0,0598 g lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0,0058 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,0175 g SO_4Ba.

Daraus folgt für das Baryumsalz die Formel $(C_{14}H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	18,11	18,0 %
H_2O	9,48	9,7 „ .

Die Parininsäure ist daher bei ihrer großen Ähnlichkeit in den Eigenschaften und fast gleicher prozentischer Zusammensetzung der Parellinsäure ganz bestimmt davon verschieden, denn die Parellinsäure ist zweibasisch, die Parininsäure da-

gegen einbasisch. Bei dem Übergang der Parellsäure in Parellinsäure wird eine Carbohydroxylgruppe ausgelöst, geradeso wie bei dem Übergang der Parinsäure in Parininsäure. Allein wie die Parellinsäure erkennen läßt, ist von der Parellsäure eine Carbohydroxylgruppe losgelöst worden, so daß dadurch die Parellinsäure zweibasisch wurde. Diese Gruppe ist aber bei der Einwirkung von Kalilauge auf die Parellsäure von der Parinsäure abgetrennt und ist in dem anderen Zersetzungsprodukt enthalten, so daß sich bei der Annahme, daß zur betreffenden Spaltung der Parellsäure nur ein Mol. Wasser erforderlich war, der Verlauf der Zersetzung folgender sein könnte:

$$\underset{\text{Parellsäure}}{C_{17}H_{11}O_3\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}} + H_2O = \underset{\text{Parinsäure.}}{C_{13}H_{10}O_4\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases}} + C_4H_3.COOH$$

Sollten indes bei dieser Spaltung 3 Mol. H_2O aufgenommen werden, so würde eine Säure von der Formel $C_3H_6.(CO.OH)_2$ entstehen können, also von der Formel der Brenzweinsäure. Wegen Mangel an Material muß ich mich auf diese Andeutungen beschränken, voraussichtlich wird aber die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes Aufklärung über diese Zersetzung bringen.

Damit schließe ich meine 10. Mitteilung über Flechten und ihre charakteristischen Bestandteile und erlaube mir nur noch meinen herzlichsten Dank nochmals auch hier den Herren Dr. Braun-Amani, Prof. Dr. Fünfstück-Stuttgart, Prof. Héribaud-Clermont-Ferrand, Abbé Hue-Paris, Prof. Loitlesberger-Görz, Dr. Weller-Frankfurt a. M. und Dr. Zahlbruckner-Wien für Rat und Tat auszusprechen, wodurch sie diese Untersuchung ermöglichten und beförderten. Über weitere Materialien, welche ich von mehreren dieser Herren erhalten habe, soll in meiner nächsten bezüglichen Mitteilung berichtet werden.

Feuerbach, den 20. November 1905.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

57. II. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion;[1])

von

E. Mohr.

Über die Einwirkung von kalten, verdünnten Alkali- und Erdkalilaugen auf Phenylisocyanat.

Vor 5 Jahren haben van Dam und Aberson[2]) die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher Benzoylbromamid oder vielmehr dessen Kaliumsalz, $C_6H_5.C(OK):NBr$, sich in kalter, verdünnter, wäßriger Kalilauge zersetzt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß in passend gewählten Intervallen aus der Lösung eine Probe herauspipettiert und in angesäuerte Jodkaliumlösung eingetragen wurde. Die nach der Gleichung

$$C_6H_5.CO.NHBr + 2HJ = C_6H_5.CO.NH_2 + HBr + 2J$$

ausgeschiedene Jodmenge wurde jodometrisch bestimmt und ergab so die in der herauspipettierten Probe enthaltene Menge noch unveränderten Benzoylbromamids. Es zeigte sich, daß die Alkalikonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlich beeinflußt; daher mußte die Frage erörtert werden, ob während der Reaktion Alkali verschwindet (gebunden wird), oder nicht. van Dam und Aberson beantworten diese Frage mit der Angabe, daß nur bei den Versuchen mit der konzentriertesten Kalilauge (bis zu 2,0-fach normal) am Schluß der Versuche (4—5 Stunden nach dem Beginn) in der alkalischen Flüssigkeit etwas Carbonat nachgewiesen werden konnte. Sie fügen hinzu: à la temperature de 16° . . . la saponification de l'éther isocyanique se fait donc très lentement. Diese An-

---

[1]) Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1906.
1. Mitteilung s. dieses Journal 72, 297 (1905).

[2]) Rec. trav. chim. 19, 318 (1900).

gaben veranlaßten mich zur Fortsetzung einer früher bereits kurz erwähnten[1]) Versuchsreihe über die Einwirkung kalter, verdünnter Alkalilauge auf Phenylisocyanat. Diese früheren Versuche hatten gezeigt, daß beim Schütteln von Phenylisocyanat mit überschüssiger, eiskalter, sehr verdünnter (0,1- bis 0,2-fach normaler) Kalilauge der stechende Geruch im Verlaufe weniger Minuten vollkommen verschwand[2]), während er sich länger als 2 Stunden hielt, wenn unter sonst gleichen Umständen statt Kalilauge reines Wasser verwendet wurde. Nach meinen Versuchen schien also im Widerspruch mit den Beobachtungen von van Dam und Aberson Phenylisocyanat durch kalte, verdünnte Alkalilauge sehr schnell verseift zu werden. Der Widerspruch klärte sich sehr schnell auf, als ich Phenylisocyanat statt mit verdünnter Kalilauge mit kalter Baryumhydroxydlösung behandelte. Bei Anwendung eines Überschusses der letzteren und bei energischem Schütteln löst sich das Phenylisocyanat bei 0° im Laufe von 2—4 Minuten vollommen auf; die Lösung zeigt dann keine Spur von Isocyanatgeruch[3]) mehr, ein unzweideutiges Zeichen dafür, daß die Gesamtmenge des Ausgangsmaterials vollkommen verschwunden ist. Merkwürdigerweise bildet sich jedoch bei der Auflösung des Isocyansäureesters gar kein Baryumcarbonat, wie man nach der bekannten Zersetzungsgleichung erwarten sollte:

$$C_6H_5.N:CO + Ba(OH)_2 = C_6H_5.NH_2 + BaCO_3.$$

Die Lösung bleibt zunächst völlig klar; unter gewissen Bedingungen scheidet sie jedoch nach einiger Zeit ein bisher unbekanntes, weißes Salz aus: phenylcarbaminsaures Baryum:

$$2C_6H_5.N:CO + Ba(OH)_2 = (C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba.$$

In Übereinstimmung hiermit zeigt eine frisch bereitete Auflösung von Phenylisocyanat in überschüssiger Alkali- oder Barytlauge mit Chlorkalk keine Anilinreaktion.[4]) Erst nach

---

[1]) Dies. Journ. 71, 147 (1905).

[2]) Betr. der dort mitgeteilten Anilinnachweises s. S. 179.

[3]) Häufig riecht sie höchst merkwürdigerweise nach Phenylcarbylamin. Auch bei Verwendung einer aus Dibenzhydroxamsäure bereiteten Phenylisocyanatprobe habe ich neuerdings Phenylcarbylamingeruch bemerkt (vergl. dagegen dies. Journ. 71, 147—148 (1905).

[4]) Hierzu vergl. S. 179.

einer oder mehreren Stunden beginnt die Lösung, Baryumcarbonat abzuscheiden und nach Anilin zu riechen. Diese Beobachtungen beweisen also, daß die Verseifung des Phenylisocyanats durch Alkalien in Anilin und Kohlendioxyd in zwei Phasen verläuft:

I. $C_6H_5.N:CO + Ba(OH)_2 = (C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba.$

II. $(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + BaCO_3 + CO_2.$

Die erste spielt sich bei Zimmertemperatur sehr schnell ab[1]), die zweite hingegen viel langsamer. Die von van Dam und Aberson beobachtete, langsam Kohlendioxyd bezw. Carbonat liefernde Reaktion ist also nicht die Verseifung des Isocyansäureesters, sondern die des Phenylcarbaminats.

Eine Lösung von phenylcarbaminsaurem Baryum gibt erst etwa eine Stunde nach der Bereitung mit Chlorkalklösung schwache Violettfärbung. Die recht langsam fortschreitende Zersetzung des Carbaminates in Anilin und Carbonat kann man auch an der langsam zunehmenden Menge des Baryumcarbonatniederschlags erkennen. Bei Zimmertemperatur erfolgt dieser Zerfall so langsam, daß eine solche Lösung etwa nach 10—30 Stunden praktisch carbaminatfrei sein dürfte. Bei Siedetemperatur spielt sich die Reaktion in einer oder in einigen wenigen Minuten vollkommen ab. Mutatis mutandis gilt das Gesagte natürlich auch für Lösungen von phenylcarbaminsaurem Strontium, Kalium oder Natrium. Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Punkt des früheren Berichts[2]) über die Einwirkung von sehr verdünnter, kalter Kalilauge auf Phenylisocyanat berichtigen. Was dort über die Chlorkalkreaktion angegeben wird, klingt so, wie wenn frisch bereitete Phenylcarbaminatlösung mit Chlorkalk intensive Anilinreaktion zeige. Bei der Durchsicht meiner Notizen und derjenigen meines Privatassistenten stellte sich jedoch heraus, daß diese Angaben über die Chlorkalkreaktion sich auf Lösungen bezogen, die entweder schon mehrere Stunden alt waren oder vor dem Chlorkalkzusatz angesäuert und wieder alkalisch gemacht worden waren; ich hatte damals diese Umstände für

[1]) Diese sehr schnell verlaufende Reaktion faßte ich früher (dies. Journ. [2] 71, 135 [1905]) irrtümlich als Verseifung des Isocyanats zu Anilin und Kohlendioxyd auf.

[2]) Dies. Journ. [2] 71, 147 (1905).

unwesentlich gehalten und deshalb im Bericht nicht erwähnt. Hierbei sei noch auf eine gelegentlich beobachtete Erscheinung hingewiesen: mit Chlorkalk versetzte, verdünnte Phenylcarbaminatlösungen, die zunächst vollkommen klar und farblos bleiben, werden in der Regel nach längerem Stehen schmutzigbraun und undurchsichtig trüb. Man beobachtet hierbei also die gewöhnliche Violettfärbung (Anilinreaktion) gar nicht.

Zum Schluß möchte ich darauf hinweisen, daß wasserfreie alkylcarbaminsaure Salze $R.NH.CO_2Me$ von Houben[1]) mittels der Grignardschen Reaktion dargestellt worden sind. Salze vom Typus

$$R.CH\begin{cases}NH.CO_2Na\\CO_2Na\end{cases}$$

gewann Siegfried[2]) mittels einer merkwürdigen Reaktion aus α-Aminofettsäuren, Kohlendioxyd und Alkalien oder Erdalkalien in wäßriger Lösung. Übrigens scheint es mir, daß vielleicht Curtius[3]) bereits vor 24 Jahren ein Baryumsalz dieser Art (aus Glykokoll, Kohlendioxyd und Baryt), wenn auch nicht in analysenreinem Zustande in Händen hatte. Aus Anilin und Anthranilsäure scheinen nach der Siegfriedschen Methode keine Carbaminate dargestellt werden zu können. Jedoch kann man das von der Anthranilsäure sich ableitende Carbaminat, das saure isatosaure Natrium,

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\NH.CO_2Na\end{cases}$$

auf einem ganz anderen Wege, nämlich aus Phtalimid, darstellen (D. R. P. 127138).

Darstellung des phenylcarbaminsauren Baryums aus Phenylisocyanat.

Phenylisocyanat löst sich in einem großen Überschuß Barytwasser (400—500 % der theoretischen Menge) leicht, schnell (in ca. 2 Min.) und glatt auf; Phenylcarbaminat fällt aus dieser Lösung nicht oder nur sehr träge aus. Bei An-

[1]) Ber. 37, 3981 (1904).

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 44, 85 (1905); Chem. Centralblatt 1905, I, 1140.

[3]) Dies. Journ. [2] 26, 151 (1882).

wendung geringerer Mengen Barytwasser (130 % der theoretisch notwendigen Menge) erfolgt die Auflösung langsamer, und da ziemlich schnell phenylcarbaminsaures Baryum auszukristallisieren beginnt, kann leicht der Fall eintreten, daß trotz guten Schüttelns in der näheren Umgebung eines Phenylisocyanattropfens die Lösung neutral oder nahezu neutral wird; infolgedessen enthält das auskristallisierende Salz in diesem Falle meist geringe Mengen (ca. 0,7 %) Diphenylharnstoff. Durch Anwendung größerer Barytmengen (250 % der theoretischen) kann man die Bildung von Diphenylharnstoff verhindern, doch kristallisiert unter diesen Umständen viel weniger Carbaminat aus; durch Alkoholzusatz kann man die Ausbeute wesentlich verbessern. Im folgenden sind die verschiedenen Darstellungsmethoden mit *A*, *B* und *C* bezeichnet.

(*A*) Phenylisocyanat (1 Mol.) wurde in gut gekühltes, etwa 0,3-fach normales Barytwasser (2,5 Äquivalente) eingetragen und kräftig umgeschüttelt; der stechende Isocyanatgeruch war nach etwa 3 Minuten verschwunden und die Öltröpfchen waren vollkommen in Lösung gegangen. Die farblose und fast klare, kalte Lösung, die auf Chlorkalkzusatz keine Violettfärbung gab, schied in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge eines weißen Niederschlags (Carbaminat) ab, der abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschen und sofort im Vakuumexsikkator über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Das im feuchten Zustande immer schwach nach Anilin riechende Salz wurde im Exsikkator im Laufe von 1—2 Tagen trocken und geruchlos. Die Ausbeute betrug unter Berücksichtigung der später zu besprechenden Analysenergebnisse nur 25—35 % der theoretischen, kann aber zweifellos noch verbessert werden.

(*B*) Verwendet man auf 1 Molekül Phenylisocyanat nur 1,3 Äquivalente Baryumoxydhydrat, so dauert es etwa 4 bis 5 Minuten, bis der Isocyanatgeruch vollkommen verschwunden ist. Noch bevor dies eingetreten ist, beginnt die Ausscheidung des phenylcarbaminsauren Baryums (weißes, körniges Pulver). Ausbeute unter Berücksichtigung der Analysenergebnisse 50 bis 70 % der theoretischen. Das so dargestellte Salz enthielt, wie bereits erwähnt, geringe Mengen Carbanilid.

Die beste Darstellungsart scheint die folgende zu sein (*C*) Phenylisocyanat (1 Mol.) wird in 0,30- bis 0,35-fach normales

Barytwasser (1,1 Äquivalent; Temperatur: + 10°) eingetragen und durch kräftiges Schütteln in Lösung gebracht; das phenylcarbaminsaure Baryum beginnt auszukristallisieren, bevor der Isocyanatgeruch verschwunden ist. Nun wird zur Lösung bezw. Suspension noch das doppelte Volumen kalten Alkohols hinzugegeben, etwa $^1/_2$ Stunde in Eis gestellt und dann das abgeschiedene Salz abgesaugt. Weitere Behandlung wie oben. Während das aus der wäßrigen Lösung spontan ausfallende Salz immer schneeweiß ist, ist das durch Alkoholzusatz ausgefällte, sehr feine und voluminöse Präparat sehr schwach rötlich gefärbt. Hierzu sei erstens bemerkt, daß die verwendete Barytlauge auch bei Abwesenheit von Phenylisocyanat durch Alkoholzusatz sehr schwach rötlich gefärbt wird, und zweitens, daß unter den hier eingehaltenen Mengenverhältnissen Baryumoxydhydrat durch den Alkoholzusatz wohl kaum ausgefällt wird. Ausbeute 65 bis 75 % der theoretischen (unter Berücksichtigung der unten angegebenen Analysenresultate).

Phenylcarbaminsaures Baryum riecht unmittelbar nach der Darstellung meist schwach nach Anilin; es wird im Vakuumexsikkator über Kali und konzentrierter Schwefelsäure im Laufe von 1—2 Tagen geruchlos und gewichtskonstant. Eine trockene Salzprobe von 6,124 g verlor in 14 Tagen im Vakuumexsikkator nur 0,025 g (0,4 %) an Gewicht. Die in dem Salz enthaltenen 2 Mol. Kristallwasser (8,09 %) sind also ziemlich fest gebunden. Das phenylcarbaminsaure Baryum zerfällt unter den mannigfaltigsten Bedingungen unter Wasseraufnahme leicht und schnell in Baryumcarbonat, Kohlendioxyd und Anilin:

$$(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + BaCO_3 + CO_2\ ^1).$$

Trocknet man das Salz bei 100°—110°, so hinterbleibt fast reines Baryumcarbonat[2]), welches nur durch sehr geringe Mengen von organischen Zersetzungsprodukten schwach bräunlich gefärbt ist. Hierdurch wird bewiesen, daß das Salz mindestens ein Molekül Kristallwasser enthält (Gleichung s. o.) und daß eine direkte Kristallwasserbestimmung kaum

---

[1]) Dieser Zerfall erfolgt so leicht, daß es bisher noch nicht gelungen ist, baryumcarbonatfreies Carbaminat darzustellen.

[2]) Houben erhielt beim Erhitzen kristallwasserfreier Phenyl- und Tolylcarbaminate die entsprechenden Isocyanate (Ber. 37, 3981 [1904]).

möglich ist. Die weiter unten mitgeteilten Analysenresultate sind am besten vereinbar mit der Annahme, daß in dem Carbaminat zwei Moleküle Kristallwasser enthalten sind. Beim Ansäuern braust das phenylcarbaminsaure Baryum sofort auf wie ein Carbonat; niemals konnte, trotz mannigfaltiger Variation der Versuchsbedingungen bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure, verdünnter Essigsäure oder von Kohlendioxyd die Rückbildung von Phenylisocyanat aus Phenylcarbaminat nachgewiesen werden; die einzigen Reaktionsprodukte waren immer nur Anilin und Kohlendioxyd; Diphenylharnstoff wurde hierbei immer nur dann aufgefunden, wenn er von der Darstellung her im Carbaminat schon enthalten war (s. a. S. 181, 188 u. 191). Leitet man während einiger Minuten Kohlendioxyd in eine klare, alkalische, frisch bereitete Lösung von phenylcarbaminsaurem Baryum und filtriert das Baryumcarbonat ab, so erhält man eine Lösung, die mit Chlorkalk sofort intensive Violettfärbung gibt. Dieser Versuch zeigt besonders deutlich, wie empfindlich die Phenylcarbaminsäure selbst gegen die schwächsten Säuren ist. Bemerkenswert ist ferner der Umstand, daß unter den Produkten dieses durch Kohlendioxyd bewirkten Zerfalls der Phenylcarbaminsäure sich wiederum Kohlendioxyd befindet. In schwach alkalischer Lösung scheint das phenylcarbaminsaure Baryum bei Zimmertemperatur beträchtlich langsamer in Anilin, Kohlendioxyd und Baryumcarbonat zu zerfallen, als in neutraler, wäßriger Lösung. Eine Lösung von phenylcarbaminsaurem Baryum in zimmerwarmem Wasser gibt unmittelbar nach der Bereitung mit Chlorkalk sehr starke Anilinreaktion; hingegen bleibt diese Anilinreaktion zunächst fast völlig aus, wenn man an Stelle von Wasser Barytwasser verwendet. Da Barytwasser unter diesen Bedingungen die Chlorkalkreaktion des Anilins nachweislich nur sehr unwesentlich beeinflußt, kann es sich hier also wohl nur um eine stabilisierende Wirkung des Baryumoxydhydrats auf das Phenylcarbaminat handeln. Wenn man daher das phenylcarbaminsaure Baryum nicht mit Wasser auswäscht, wie dies möglicherweise bei den bisher analysierten Substanzproben (s. S. 187—190) geschehen ist, sondern erst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol und zum Schluß vielleicht noch mit trockenem Äther, wird

man vielleicht noch besseres und reineres Carbaminat gewinnen können, als bisher.

1,00 g phenylcarbaminsaures Baryum erfordert zur klaren Lösung bei Zimmertemperatur schätzungsweise 25—50 ccm Wasser.

Die Versuche, aus phenylcarbaminsaurem Baryum mit Jodmethyl, Jodäthyl oder Dimethylsulfat ein Phenylurethan darzustellen, sind bisher fehlgeschlagen. Selbst bei mildester Einwirkung (bei Zimmertemperatur oder bei 50°) war immer reichliche Kohlendioxydentwickelung und Baryumcarbonatbildung zu bemerken, Phenylurethan konnte in der Reaktionsmasse nicht nachgewiesen werden. Als das Carbaminat mit Jodmethyl und Methylalkohol erst einige Stunden bei Zimmertemperatur und dann noch kurze Zeit bei Siedetemperatur behandelt worden war, enthielt die Lösung Anilin, Dimethylanilin und Phenyltrimethylammoniumjodid (Dimethylanilinjodmethylat), wahrscheinlich also auch Monomethylanilin. Also auch bei diesen Versuchen scheint die primäre Reaktion ausschließlich oder vorwiegend der durch die Anwesenheit des Kristallwassers ermöglichte Zerfall des Phenylcarbaminats in Baryumcarbonat, Anilin und Kohlendioxyd zu sein (Gleichung s. S. 182).

Man könnte vielleicht aus den Mißerfolgen bei den Alkylierungsversuchen den Schluß ziehen, daß das als phenylcarbaminsaure Baryum beschriebene Salz gar nicht die durch diesen Namen ausgedrückte Konstitution besitzt, sondern etwa als ein komplexes Carbonat des Baryums und Anilins aufzufassen ist, welches sich zu den gewöhnlichen Carbonaten etwa so verhält wie Ferrocyankalium zu Cyankalium. Rein formal ist eine solche Deutung möglich, denn

$$(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + 2H_2O = BaCO_3 + (C_6H_5.NH_2)_2H_2CO_3.$$

Gegen diese Deutung spricht aber (ganz abgesehen von vielen anderen Argumenten) die Analogie des phenylcarbaminsauren Baryums mit dem unten erwähnten sauren isatosauren Natrium und dem Ammoniumcarbaminat; da letzteres wasserfrei kristallisiert, dürfte es schwer sein, dasselbe in der oben angedeuteten Weise als komplexes Carbonat zu deuten. Ferner ist zu berücksichtigen, daß einerseits benzalhydrazincarbon-

saures Natrium[1]) hinsichtlich seiner Darstellung (aus Harnstoff, Hypochlorit und Benzaldehyd) und seines Verhaltens viele Analogien mit dem phenylcarbaminsaurem Baryum aufweist[2]), und daß andererseits das Silbersalz der Benzalhydrazincarbonsäure mit Jodäthyl Benzalhydrazincarbonsäureäthylester liefert. Für die Carbaminatformel spricht ferner eindeutig der Umstand, daß phenylcarbaminsaures Magnesiumjodid, $C_6H_5.NH.CO_2MgJ$, dessen Konstitutionsformel auf Grund der Synthese aus Äthylmagnesiumjodid, Anilin und Kohlendioxyd[3]) wohl sicher feststeht, mit kaltem Wasser und kalten, verdünnten Säuren sich in derselben Weise, wenn auch anscheinend etwas lebhafter umsetzt, wie phenylcarbaminsaures Baryum.

Analysenmethoden.

Der bequemste und weitaus genaueste Teil der Analyse ist die Baryumbestimmung: die im Platintiegel abgewogene Salzprobe wird mit Wasser übergossen und auf dem Dampfbad unter mehrmaliger Erneuerung des verdampfenden Wassers zur Trocknis eingedampft.

Da die Kohlendioxydentwickelung geringe Substanzverluste herbeiführen kann, wurde der Tiegel während des Erwärmens auf dem Dampfbade zunächst etwa $1^1/_2$ Stunde lang lose zugedeckt; die Dauer des Erwärmens betrug etwa $2^1/_2$ Stunde. Das weiße Carbaminat hinterläßt bei diesem Eindampfen vollkommen weißes Baryumcarbonat, welches vollkommen frei von organischer Substanz ist, sofern dem Carbaminat nicht etwa von der Darstellung her etwas Carbanilid beigemengt ist. Nur in diesem Falle wurde bei dem nun folgenden schwachen Glühen geringe Rauchentwickelung und schwacher Isocyanatgeruch bemerkt.

Nach der Wägung des Baryumcarbonats wurde mittels Lackmuspapiers und eines Tropfen Wassers konstatiert, daß der Tiegelinhalt frei von Baryumoxyd bezw. -oxydhydrat war;

---

[1]) Schestakow, Chem. Centralbl. 1905, I, 1228.

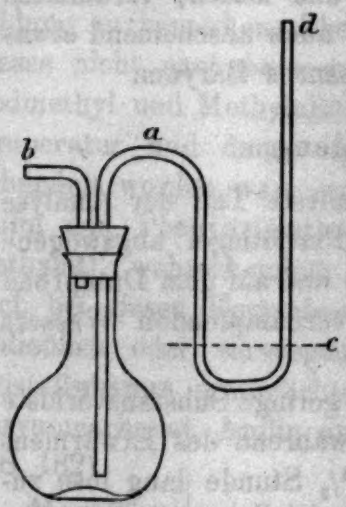
[2]) Wie mir Herr Dr. Darapsky freundlichst zeigte, braust das nach Schestakows Verfahren dargestellte benzalhydrazincarbonsaure Natrium beim Übergießen mit Säuren sofort auf, wie ein Carbonat, indem sich gleichzeitig Benzalazin bildet.

[3]) Houben, Ber. 37, 3978 (1904).

er löste sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen rückstandslos auf.

Die sehr glatte Zersetzung des Salzes durch heißes Wasser wurde zur quantitativen Kohlendioxydbestimmung benutzt.

Durch das 4—5 mm weite S-Rohr *a* (s. Fig.) wurde eine passende Wassermenge auf das im Kölbchen enthaltene Carbaminat geleitet. Dann wurde das S-Rohr bei *d* verschlossen und der Kolbeninhalt zum Kochen erwärmt. Die sich entwickelnden Gase und Dämpfe traten bei *b* zunächst in die Kondenswasserkugel eines Chlorcalciumrohres ein und passierten dann zwei Natronkalkrohre, die wie zu einer Elementaranalyse hergerichtet und gewogen waren. Nach beendigtem Kochen wurde durch das Rohr *a* getrocknete und kohlensäurefreie Luft in den Apparat geleitet und die Natronkalkrohre dann zurückgewogen. In Übereinstimmung mit der oben angeführten Gleichung wird bei diesem Verfahren aus dem Salze ein Molekül Kohlendioxyd als solches abgespalten und in den Natronkalkrohren gewogen, während ein zweites in Form von Baryumcarbonat im Kölbchen zurückbleibt.



Daher wurde nun der Apparat wieder zusammengesetzt und in das S-Rohr so viel 6fach normale Salzsäure pipettiert, wie zur sicheren Zersetzung des Baryumcarbonats notwendig war (dieses Quantum — meist 2 ccm — füllte die Schenkel des S-Rohres etwa bis zum Niveau *c*). Dann wurde die Salzsäure durch einen getrockneten und kohlensäurefreien Luftstrom ins Kölbchen gedrückt und weiter verfahren, wie oben angegeben. Aus der im Kölbchen enthaltenen Chlorbaryumlösung wurde zum Schluß das Baryum als Sulfat gefällt, gewogen, mit alkoholischer Schwefelsäure abgeraucht und wieder gewogen.

Bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde das Salz im Schiffchen mit geschmolzenem und dann pulverisiertem Kaliumbichromat bedeckt. Im Zusammenhang mit den Stickstoffbestimmungen nach Dumas wurde das phenyl-

carbaminsaure Baryum im Toluolbad auf 100°—110° erwärmt; der hierbei eintretende, fast völlige Zerfall des Salzes in Baryumcarbonat und flüchtige Podukte (s. S. 182, 188 u. 190) macht es sehr wahrscheinlich, daß bei der Dumasschen Stickstoffbestimmung kein stickstoffhaltiger Rückstand unverbrannt im Rohre zurückbleibt.

Zur Bestimmung des im phenylcarbaminsauren Baryum enthaltenen Carbanilids wurde die abgewogene Salzprobe in verdünnter Salzsäure gelöst und der Diphenylharnstoff auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die bei den Analysenangaben vermerkten Buchstaben *A*, *B* und *C* geben an, mittels welcher Methode die betreffenden Salzprobe dargestellt ist (s. S. 181).

Analysenergebnisse.

Phenylcarbaminsaures Baryum, dargestellt nach dem Verfahren *A*.

1. 0,3445 g Substanz gaben 0,1584 g $BaCO_3$.
2. 0,7132 g Substanz gaben zunächst mit Wasser 0,0699 g CO_2, dann mit Salzsäure 0,0742 g CO_2 und 0,3883 g $BaSO_4$.
3. 0,4180 g Substanz gaben mit Wasser eine nicht bestimmte Menge CO_2, mit Salzsäure 0,0439 g CO_2.
4. 0,2297 g Substanz gaben 12,28 ccm Stickstoff bei 21,8° und 753,3 mm.
5. 0,2433 g Substanz gaben 13,49 ccm Stickstoff bei 22,4° und 750,7 mm.

	Berechnet für $(C_6H_5.NH.CO_2)Ba$:	Berechnet für $(C_6H_5.NH.CO_2)Ba + 2H_2O$:
Ba	33,55	30,84 %
1. Mol. CO_2	10,74	9,87 „
2. Mol. CO_2	10,74	9,87 „
N	6,86	6,30 „.

	Gefunden:					
Ba	32,01	32,05	—	—	—	%
1. Mol. CO_2	—	9,80	—	—	—	„
2. Mol. CO_2	—	10,40	10,50	—	—	„
N	—	—	—	5,98	6,16	„

Zu diesen fünf Analysen diente Substanz gleicher Provenienz. Eine andere, nach demselben Verfahren bereitete Substanzprobe, enthielt 32,96 % Ba, und eine dritte, welche in einem sehr schlecht funktionierenden Vakuumexsikkator ge-

trocknet wurde und daher auffallend lange und intensiv nach Anilin roch, sogar 41,48 % Ba. Diese Analysenzahlen zeigen, ebenso wie die folgenden, daß die Zusammensetzung des Salzes immer etwas schwankt, daß das Salz wahrscheinlich 2 Mol. Kristallwasser[1]) und wahrscheinlich auch etwas Baryumcarbonat enthält (vergl. insbesondere die durch Kochen mit Wasser und die mit Salzsäure ausgetriebene Kohlensäuremenge). Die Analysenergebnisse stimmen ungefähr überein mit der Zusammensetzung eines Gemisches von 3,1 % Baryumcarbonat und 96,9 % phenylcarbaminsaurem Baryum mit 2 Mol. Kristallwasser (berechnet: 32,04 % Ba; 1. Molekül CO_2 = 9,57 %; 2. Mol. CO_2 = 10,26 %; N = 6,11 %). 0,4053 g des oben erwähnten Salzes, welches 32,96 % Baryum enthielt, wurde im V. Meyerschen Toluolbad bis zum konstanten Gewicht (ca. 5 Stunden) auf 100°—110° erwärmt. Hierbei blieb ein fast weißer, hell sandfarbener Rückstand zurück (0,1968 g), der frei von Anilin und phenylcarbaminsaurem Baryum war; denn er gab, mit Wasser gekocht, mit Chlorkalklösung keine Anilinreaktion. Unter der nicht völlig zutreffenden Annahme, daß er aus reinem Baryumcarbonat bestand, ergibt sich aus seinem Gewicht 33,80 % Ba. Die inneren kupfernen Wandungen des Toluolbades waren mit einem dünnen, schwarzen, azobenzolähnlich riechenden Überzug bedeckt.

Phenylcarbaminsaures Baryum, dargestellt nach dem Verfahren *B*.

1. 0,2903 g Substanz gaben 0,1337 g $BaCO_3$.
2. 0,3586 g Substanz gaben 0,1661 g $BaCO_3$.
3. 0,3698 g Substanz gaben 0,1713 g $BaCO_3$.
4. 0,4266 g Substanz gaben 0,1988 g $BaCO_3$.
5. 0,4983 g Substanz gaben zunächst mit Wasser 0,0485 g CO_2, dann mit Salzsäure 0,0526 g CO_2.
6. 0,4320 g Substanz gaben 0,5767 g CO_2 und 0,1314 g H_2O.
7. 0,2072 g Substanz gaben 11,81 ccm N bei 21,2° und 750,6 mm.
8. 2,1960 g Substanz enthielten 0,0159 g Carbanilid (Schmelzp. 230°); d. i. 0,72 % Carbanilid.

Das Material für diese Analysen war einer und derselben Substanzprobe entnommen. Die Analysen zeigen, daß diese Substanzprobe ein

[1]) Phenylcarbaminsaures Baryum mit einem Moleküle Kristallwasser enthält der Theorie nach 32,14 % Ba, Baryumcarbonat 69,61 % Ba; der Baryumgehalt von Gemischen dieser Salze muß also größer als 32,14 % sein, was im Widerspruch mit zahlreichen Analysen steht.

Gemisch von 95,1 % kristallwasserhaltigem[1]) phenylcarbaminsaurem Baryum, 4,2 % Baryumcarbonat und 0,7 % Carbanilid ist. Die Übereinstimmung von Rechnung und Analysenergebnis ist genügend umsomehr, als zwei Bestandteile dieses ziemlich kompliziert zusammengesetzten Gemisches, nämlich Kristallwasser und Baryumcarbonat, nicht direkt bestimmt werden können.

	Berechnet:	Gefunden:[2])			
		1.	2.	3.	4.
Ba	32,25	32,06	32,24	32,24	32,44 %
1. Mol. CO_2	9,39	9,73	—	—	— „
2. Mol. CO_2	10,33	10,56	—	—	— „
C	36,62	36,41	—	—	— „
H	3,48	3,40	—	—	— „
N	6,09	6,10	—	—	— „

Phenylcarbaminsaures Baryum, dargestellt nach dem Verfahren *C*.

Es wurden zwei nach demselben Verfahren dargestellte Substanzproben analysiert; die ersten beiden Analysen geben Aufschluß über die erste Probe, die folgenden Analysen über die zweite.

1. 0,4662 g Substanz gaben 0,2080 g $BaCO_3$.
2. 0,5670 g Substanz gaben zunächst mit Wasser 0,0557 g CO_2, dann mit Salzsäure 0,0580 g CO_2 und 0,2998 g $BaSO_4$.
3. 0,3839 g Substanz gaben 0,1730 g $BaCO_3$.
4. 0,1422 g Substanz gaben 0,0666 g $BaCO_3$.
5. 0,7455 g Substanz gaben zunächst mit Wasser 0,0719 g CO_2, dann mit Salzsäure 0,0759 g CO_2 und 0,3964 g $BaSO_4$.
6. 0,2670 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 23,2° und 750,0 mm.
7. 0,2103 g Substanz gaben 11,95 ccm N bei 23,4° und 749,2 mm.

Die Analysenergebnisse stimmen befriedigend überein mit der Zusammensetzung eines Gemisches von 98,8 % 2 Mol. Kristallwasser enthaltenden phenylcarbaminsauren Baryums und 1,2 % Baryumcarbonat. Die vierte Analyse ist etwa 3 Monate später ausgeführt worden, als die dritte; in der Zwischenzeit war die Substanz im Exsikkator über Kali aufbewahrt worden. Die Substanz erleidet also unter diesen Umständen offenbar nur langsam Zersetzung.

---

[1]) 2 Mol. Kristallwasser enthaltend.

[2]) An diesen Zahlen kann man zeigen, daß das phenylcarbaminsaure Baryum wahrscheinlich nicht mehr als 2 Mol. Kristallwasser enthält. Zum Beispiel müßte ein Gemisch von 6,5 % Baryumcarbonat und 93,5 % $(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + 3H_2O$ bei der Analyse liefern:

Ba:	32,24 %	C:	34,27 %
1. Mol. CO_2:	8,87 „	H:	3,66 „
2. Mol. CO_2:	10,32 „	N:	5,66 „

Berechnet:

	Ba	31,30 %
1. Mol.	CO_2	9,76 „
2. Mol.	CO_2	10,02 „
	N	6,23 „.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	
Ba	31,06	31,12	31,37	32,60	31,30	—	—	%
1. Mol. CO_2	—	9,82	—	—	9,64	—	—	„
2. Mol. CO_2	—	10,23	—	—	10,18	—	—	„
N	—	—	—	—	—	6,25	6,27	„.

Die hier analysierten Substanzen wurden auch im V. Meyerschen Toluolbad bei 100°—110° „getrocknet". 0,3634 g der zur ersten und zweiten Analyse verwendeten Substanz wogen nach 6½stündigem Erwärmen nur noch 0,1669 g; dieser sandfarbene Rückstand war fast reines Baryumcarbonat, denn er gab nach gelindem Erwärmen mit Wasser keine Anilinreaktion mit Chlorkalk. Beim Glühen auf dem Platinblech färbte sich der Rückstand etwas heller und entwickelte keine brennbaren Gase oder Dämpfe. Das Gewicht des Rückstandes entspricht 31,97 % Ba. Die andere Substanzprobe (3.—7. Analyse) verhielt sich ganz ähnlich: von 0,2708 g waren nach ca. 10 stündigem Erwärmen auf 100°—110° nur noch 0,1267 g vorhanden. Nachdem dieser Rückstand mit einem Pinsel ohne Substanzverlust in einen Platintiegel gebracht und vorsichtig geglüht worden war, wog er nur noch 0,1219 g, entsprechend 31,33 % Ba.

Einwirkung von verdünnter, kalter Salzsäure auf Phenylisocyanat.

Für die Beurteilung der Versuche über die Zersetzung von phenylcarbaminsaurem Baryum durch Säuren waren vergleichende Versuche über die Einwirkung verdünnter, kalter Salzsäure auf Phenylisocyanat erwünscht. 4,96 g Phenylisocyanat (1 Mol.) wurde bei 0° in 1000 ccm 0,98 fach normaler Salzsäure (23,5 Mol.) eingetragen und die Emulsion durch ein Rührwerk ununterbrochen und kräftig gerührt. Der Isocyanatgeruch war etwa zwei Stunden nach Beginn des Versuchs noch deutlich bemerkbar, eine Stunde darauf verschwunden. Die klare Lösung enthielt Anilin, aber keine Kohlensäure mehr (offenbar infolge des heftigen Rührens).

Als bei einem anderen Versuche 2,62 g Phenylisocyanat (1 Mol.) und 450 ccm 0,0986 fach normaler Salzsäure (nur 2 Mol.) von 0° nur gelegentlich (nicht ununterbrochen) durchgeschüttelt wurde, waren noch länger als eine Stunde nach

Beginn des Versuchs Isocyanattröpfchen deutlich in der Flüssigkeit zu erkennen. Noch 3 Stunden nach Beginn des Versuchs roch die immer eiskalt gehaltene Flüssigkeit nach Isocyanat; eine halbe Stunde später war der Geruch nahezu verschwunden. Die Lösung enthielt Anilin, Kohlendioxyd und etwas Diphenylharnstoff (weniger als 0,1 g). Der letztere war in diesem Falle offenbar dadurch entstanden, daß die zeitweilig ruhende wäßrige Lösung in der näheren Umgebung der Isocyanattröpfchen nahezu neutral und anilinhaltig wurde (vergl. S. 181).

Phenylisocyanat wird also von verdünnter, kalter Salzsäure wesentlich langsamer zersetzt, als von kalter verdünnter Alkalilauge. Unter den auf S. 183 erwähnten Versuchen, bei welchen Phenylcarbaminatlösungen mit Säuren zersetzt wurden, befinden sich auch solche, bei denen die Säuremenge (verdünnte Salzsäure oder verdünnte Essigsäure) möglichst genau so bemessen war, daß sie eben hinreichte, um das in der Lösung enthaltene Baryumquantum in Baryumchlorid bezw. -acetat überzuführen. Selbst wenn hierbei infolge eines Versehens etwas mehr Säure als nötig zugegeben worden wäre, hätte etwa entstehendes Phenylisocyanat entweder als solches oder zum mindesten in Form von Carbanilid gefunden werden müssen, was aber nicht der Fall war.

Alle Versuchsergebnisse deuten also darauf hin, daß beim Ansäuern von Phenylcarbaminatlösungen nur Anilin und Kohlensäure entsteht, aber nicht, selbst nicht in Spuren, Phenylisocyanat.

Herrn Dr. E. Friederich danke ich bestens für seine geschickte und fleißige Hilfe bei dieser Arbeit.

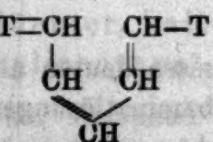
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Über den Einfluß, welchen Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanfarbstoffe ausüben;

von

Fritz Reitzenstein und Julius Rothschild.[1])

Im Dinitrophenylpyridinchlorid besitzen wir ein vortreffliches Hilfsmittel, 2 Mol. eines Aminokörpers zu verkuppeln. Die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Amine, wie Ortho-, Meta-, Paratoluidin ist bereits von Zincke[2]) und seinen Schülern studiert worden. Wenn wir das Studium auf die mit diesen Aminen erzeugbaren Leukobasen ausdehnten, geschah es lediglich, um zu prüfen, wie bei Verkuppelung zweier Triphenylmethanreste durch das Pyridinkohlenstoffgerüst:



(T = ein Triphenylmethanrest.)

1. die Intensität der Farblösung geändert wird;

2. ob bei Gegenwart orthoständiger Methylgruppen die von Reitzenstein und Runge[3]) gefundene Gesetzmäßigkeit der Intensitätsschwächung Giltigkeit behält.

Um diese Fragen zum Entscheid zu bringen, kombinierten wir verschiedene, aus Hydrolen und Aminen erhältliche Leukobasen mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin

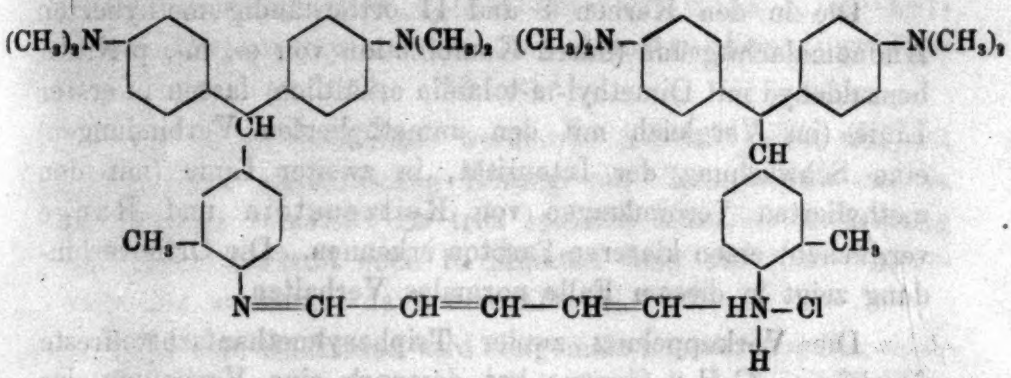
---

[1]) Eingelaufen am 8. Dezember 1905.

[2]) Zincke, Ann. Chem. 333, 314.

[3]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 57.

in salzsaurer Lösung erzeugte Leukobase gibt zur Bildung nachstehender Verbindung Anlaß:



Man durfte erwarten, daß durch den Zusammentritt zweier solch gewuchtiger Komplexe eine Verstärkung der Intensität und Vertiefung des Farbtons eintrete. Es ist dies in der Tat der Fall. Die neuen Farbstoffe zeigen an den Ausfärbungen (bei gleichem Prozentgehalt, und insbesondere bei Verwendung äquimolekularer Lösungen) deutlich die Verstärkung der Farbintensität.

Diejenigen Farbstoffe, in denen Tetramethyldiamidobenzhydrol zur Anwendung gelangte, zeigen etwas größere Intensität und reineren Farbton, als die von Noelting, Reitzenstein und Runge u. a. beschriebenen, aus den einfachen Molekülen bestehenden Farbbasen.

Die mit Hilfe von Tetramethyldiamidoditolylhydrol gewonnenen Farbstoffe zeigen durchweg die Schwächung der Intensität, hervorgerufen durch die orthoständigen Methylgruppen, bezw. die verschiedenen Systeme (Reitzenstein und Runge a. a. O.). Auch hier ist die Intensität der Farbbasen im Vergleich zu denen von Reitzenstein und Runge etwas kräftiger und die Nüance etwas klarer.

Zwei, durch den Glutakonaldehydrest verknüpfte m- oder p-Aminomalachitgrüngruppen weisen neben der Verstärkung der Intensität eine Vertiefung der Nüance auf. Auffallend dagegen ist das Ergebnis mit Orthoaminomalachitgrün. Die Farbbase des letzteren selbst gibt ein intensives Dunkelblau. Ihr durch den „C_5H_5-Rest" verkuppeltes Doppelmolekül färbt

tannierte Baumwolle blaugrün. Der Farbton ist von Blau nach Grün umgeschlagen.[1])

Die in den Kernen I und II orthoständig methylierten Aminomalachitgrüne (durch Kombination von o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl-m-toluidin erhältlich) lassen in erster Linie (im Vergleich mit den unmethylierten Verbindungen) eine Schwächung der Intensität, in zweiter Linie (mit den methylierten Verbindungen von Reitzenstein und Runge verglichen) einen klareren Farbton erkennen. Die Orthoverbindung zeigt in diesem Falle normales Verhalten.

Die Verkuppelung zweier Triphenylmethanfarbstoffreste durch die „C_6H_5"-Gruppe hat demnach eine Vertiefung der Nüance und einen etwas klareren Farbton zur Folge.

α- und γ-Chlorpyridin treten bei den von uns gewählten Bedingungen nicht mit Chlorbinitrobenzol in Reaktion. W. Dieckmann[2]) konstatierte vom β-Chlorpyridin, daß es mit Chlorbinitrobenzol in alkoholischer Lösung nicht in Reaktion trete.

Es lag uns daran, den Einfluß des Chloratoms auf der Brücke zwischen den beiden Triphenylmethanresten auf den Farbcharakter zu verfolgen. Der direkte Weg, zu diesen chlorierten Verbindungen zu gelangen, ist anscheinend aussichtslos. Auf dem Umwege über das von Jnce[3]) beschriebene Dianilid des Chlordiketopentamethylens $C_{17}H_{15}ClN_2$ und des entsprechenden Di-p-Toluidids $C_{19}H_{19}ClN_2$, in denen die Monochloride des Zincke'schen[4]) Dianilids und Di-p-toluidids vorliegen, werden die gesuchten Verbindungen erreichbar sein.

---

[1]) Dieses Verhalten soll einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden.

[2]) W. H. Jnce, Ber. 23, 1478; Hantzsch, Ber. 22, 1238; W. Dieckmann, Ber. 38, 1650.

[3]) Jnce, Ber. 23, 1478.

[4]) Zincke, Ann. Chem. 339, 194.

Experimenteller Teil.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethylamido-3_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

3 g obiger Leukobase werden in Alkohol gelöst und mit 1,17 g einer alkoholischen Lösung von Chlorbinitrobenzol in der Wärme versetzt. Es tritt sogleich intensive Rotfärbung auf. Man erwärmt noch 10 Minuten lang auf dem Wasserbade und verdampft dann den Alkohol.

Der rote Rückstand wird einigemale mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, wobei das entstandene Kondensationsprodukt in Lösung geht. Aus der zurückbleibenden Schmiere läßt sich ziemlich mühsam das bei der Reaktion entstandene Dinitranilin gewinnen, dessen Schmelzpunkt zu 181° festgestellt wurde. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abgedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und diese Operation öfters wiederholt. Nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibt ein rotes Pulver, das an der Luft bläuliche Färbung annimmt. Aceton ist zur Absonderuug des gebildeten Dinitranilins nicht angängig wegen der leichten Löslichkeit des Kondensationsproduktes in demselben.

Das Kondensationsprodukt, dem der Analyse zufolge die Formel $C_{53}H_{61}N_6Cl$ zukommt, schmilzt unscharf bei 95°. Seine, dem Zinckeschen Dianilid analoge Struktur ist in der Einleitung gegeben.

0,0734 g Substanz gaben bei 24° und 751 mm 7,10 ccm Stickstoff.
0,1811 g Substanz gaben 0,0300 g AgCl.
0,1876 g Substanz gaben 0,5332 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{53}H_{61}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,78 %
Cl	4,35	4,19 „
C	77,89	77,69 „
H	7,47	7,59 „.

Bei der Oxydation des Leukokörpers mit 2 Mol. Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wird eine Farbstofflösung erhalten, die tannierte Baumwolle tiefdunkelblau färbt.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung, wie im vorhergehenden Beispiel. Das Endprodukt stellt eine gelbgrüne Substanz vom Schmelzp. 95° (unscharf) dar.

0,0884 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 8,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{38}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,29 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle dunkelkornblumenblau.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zur alkoholischen Lösung von 3 g der nach Noelting[1]) bereiteten Leukobase werden 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben und nunmehr wie in den früheren Beispielen verfahren.

Das Kondensationsprodukt ist eine gelbbraune Substanz, die von 75° ab sintert und bei 95° (unscharf) schmilzt.

0,1016 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm 9,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{38}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,41 %.

Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird durch die Farblösung indigartig blau gefärbt.

Die Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-, sowie p-Toluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid scheint nach den Ausgußproben auf Filtrierpapier zu urteilen, nicht in einer Richtung zu verlaufen.

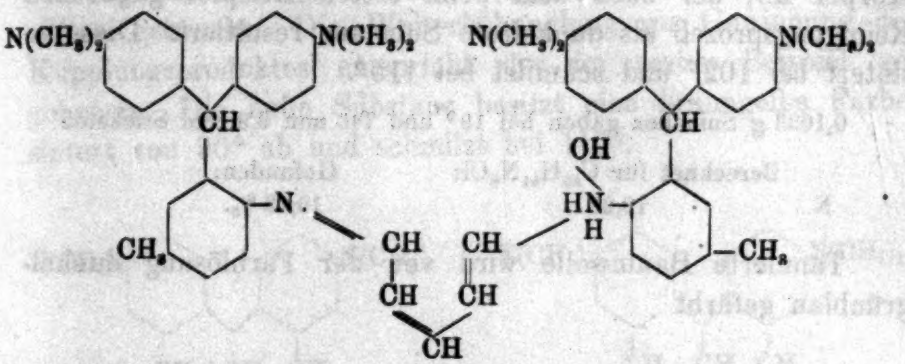
Statt der salzsauren Salze der Kupplungsprodukte lassen sich auch deren freie Basen herstellen. Zu diesem Zwecke fällt man ihre alkoholischen Lösungen mit Kalilauge.

---

[1]) Noelting, Ber. 24, 3130.

Auf diese Weise wurde die Base des Kupplungsproduktes aus $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid gewonnen.

Das aus Alkohol gereinigte Produkt, ein rotbraunes Pulver, schmilzt unscharf bei 81°.



0,1288 g Substanz gaben bei 22° und 751 mm 12,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{33}H_{31}N_6.OH$:	Gefunden:
N	10,52	10,86 %.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten werden bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Die Farbe der Lösung geht von blau über grün nach braun. Beim Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein stark fluoreszierender Rückstand, derselbe wurde mittels Schwefelkohlenstoff vom Dinitranilin befreit und wie in den übrigen Beispielen weiter gereinigt. Das Kondensationsprodukt ist eine grüngelbe Substanz vom Schmelzp. 78°.

0,1696 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm 16,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{33}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,83 %.

Die Farblösung färbt gebeizte Baumwolle intensiv grün.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung, wie im vorhergehenden Beispiel. Das Endprodukt stellt eine gelbgrüne Substanz vom Schmelzp. 95° (unscharf) dar.

0,0884 g Substanz gaben bei 23° und 748 mm 8,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{53}H_{61}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,29 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle dunkelkornblumenblau.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Zur alkoholischen Lösung von 3 g der nach Noelting[1]) bereiteten Leukobase werden 1,17 g Dinitrophenylpyridinchlorid in Alkohol gegeben und nunmehr wie in den früheren Beispielen verfahren.

Das Kondensationsprodukt ist eine gelbbraune Substanz, die von 75° ab sintert und bei 95° (unscharf) schmilzt.

0,1016 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm 9,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{53}H_{61}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,41 %.

Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird durch die Farblösung indigartig blau gefärbt.

Die Kondensation der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und m-, sowie p-Toluidin in Salzsäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid scheint nach den Ausgußproben auf Filtrierpapier zu urteilen, nicht in einer Richtung zu verlaufen.

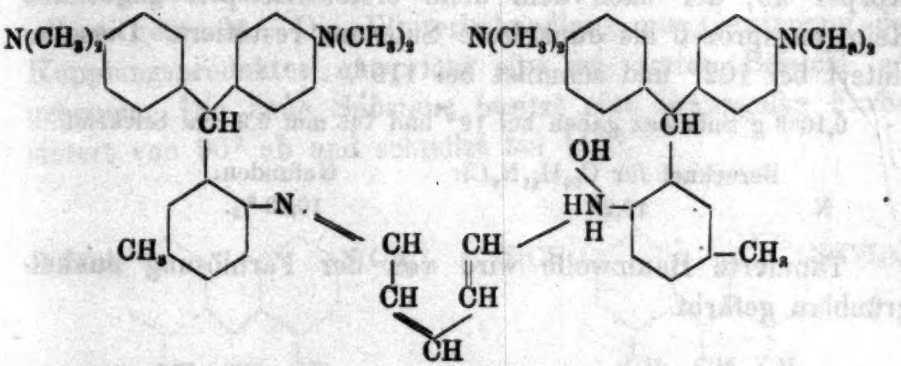
Statt der salzsauren Salze der Kupplungsprodukte lassen sich auch deren freie Basen herstellen. Zu diesem Zwecke fällt man ihre alkoholischen Lösungen mit Kalilauge.

---

[1]) Noelting, Ber. 24, 3130.

Auf diese Weise wurde die Base des Kupplungsproduktes aus $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-2_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid gewonnen.

Das aus Alkohol gereinigte Produkt, ein rotbraunes Pulver, schmilzt unscharf bei 81°.



0,1288 g Substanz gaben bei 22° und 751 mm 12,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{33}H_{31}N_5OH$:	Gefunden:
N	10,52	10,86 %.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten werden bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Die Farbe der Lösung geht von blau über grün nach braun. Beim Abdampfen des Alkohols hinterbleibt ein stark fluoreszierender Rückstand, derselbe wurde mittels Schwefelkohlenstoff vom Dinitranilin befreit und wie in den übrigen Beispielen weiter gereinigt. Das Kondensationsprodukt ist eine grüngelbe Substanz vom Schmelzp. 78°.

0,1696 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm 16,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{33}H_{31}N_5Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,83 %.

Die Farblösung färbt gebeizte Baumwolle intensiv grün.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Aus der tiefroten, stark fluoreszierenden alkoholischen Lösung der Komponenten scheidet sich beim Stehen ein roter Körper ab, der nach dem beim ersten Beispiel gegebenen Reinigungsprozeß als dunkelrote Substanz resultiert. Dieselbe sintert bei 102° und schmilzt bei 115°.

0,1033 g Substanz gaben bei 19° und 746 mm 9,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{33}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,13 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farblösung dunkelgrünblau gefärbt.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-6_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Durch Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der beiden Bestandteile erhält man eine prächtig rote, fluoreszierende Flüssigkeit. Die neue Leukobase, die wie die übrigen gereinigt werden kann, bildet ein rotes, bei 130° (ca.) schmelzendes Pulver.

0,0934 g Substanz gaben bei 23° und 751 mm 9,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{33}H_{31}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,29	10,60 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle blaugrün.

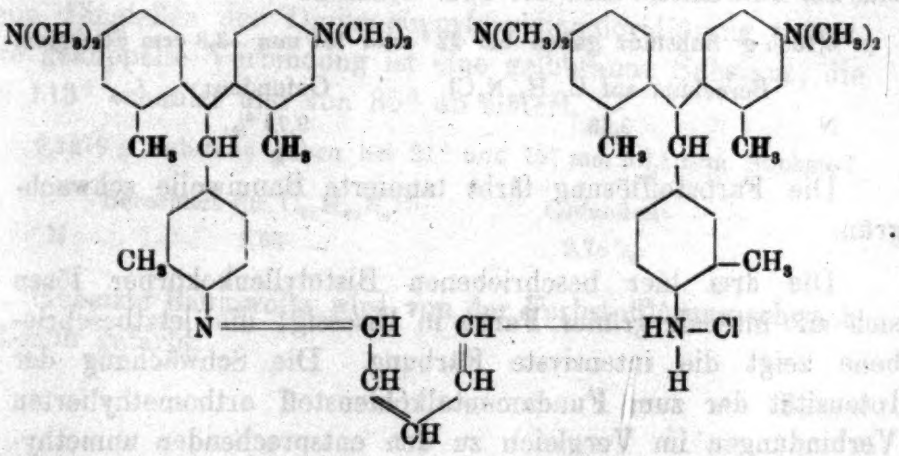
Dieselbe Versuchsreihe wurde unter Verwendung des nach Reitzenstein und Runge[1]) bereiteten Tetramethyldiamidoditolylhydrols hergestellt, um den Einfluß orthoständiger Methylgruppen zu erkennen.

---

[1]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 112.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-,3_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylchlorid.

Die nach den Angaben von Reitzenstein und Runge[1]) bereitete Leukobase wurde in alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid in Reaktion gebracht. Die Weiterbehandlung zur Gewinnung des Kupplungsproduktes entspricht der im ersten Beispiel gegebenen. Die neue Substanz besitzt eine braungelbe Farbe, sintert von 90° ab und schmilzt bei 115°.



0,1268 g Substanz gaben bei 23° und 755 mm 11,00 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{57}H_{59}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,76 %.

Die Farbstofflösung färbt schwach blaugrün.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-2_3-methyl-4_3-amidotriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung unterscheidet sich nicht von den vorhergehenden Beispielen. Das gelbbraune Reaktionsprodukt sintert bei 90° zusammen und schmilzt bei 109°.

---

[1]) Reitzenstein u. Runge, dies. Journ. [2] 71, 118.

0,1881 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm 16,00 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{57}H_{69}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,75 %.

Tannierte Baumwolle wird schwach grün gefärbt.

Kondensation von $4_1, 4_3$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_3$-methyl-2_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die gekuppelte Verbindung ist ein dunkelbraunes Pulver, das bei 90° sintert und bei 112° schmilzt.

0,1585 g Substanz gaben bei 22° und 751 mm 18,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{57}H_{69}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,74 %.

Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle schwachgrün.

Die drei hier beschriebenen Bistolylleukokörper lösen sich mit intensiv grüner Farbe in Eisessig; die letztbeschriebene zeigt die intensivste Färbung. Die Schwächung der Intensität der zum Fundamentalkohlenstoff orthomethylierten Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden unmethylierten ist unverkennbar. Das Gleiche ist der Fall mit den nun folgenden, aus der Kondensation von Tolylhydrol und der drei Toluidine in konzentrierter Schwefelsäure sich ergebenden Leukokörper mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-3_3-amido-4_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Der in einem Gemisch von Alkohol und Amylalkohol gelöste Leukokörper wird mit einer alkoholischen Lösung von Dinitrophenylpyridinchlorid versetzt und weiter wie oben behandelt. Man erhält eine dunkelgelbe Substanz, die von 85° an sintert und bei 115° schmilzt.

0,2132 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 18,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{57}H_{69}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,72 %.

Die Farblösung färbt gebeizte Baumwolle schwach hellgrün.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die amylalkoholische Lösung des Leukoproduktes wird beim Eingießen der Dinitrophenylpyridinchloridlösung tiefrot. Die gekuppelte Verbindung ist eine gelbbraune Substanz, die bei 113° schmilzt und von 85° ab sintert.

0,1879 g Substanz gaben bei 21° und 757 mm 16,1 ccm Stickstoff

	Berechnet für $C_{57}H_{69}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,78 %.

Gebeizte Baumwolle wird von der Farbstofflösung schwach hellgrün gefärbt.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-6_3-methyltriphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die anzuwendende Leukoverbindung wird auch hier rationell in Amylalkohol gelöst. Das gereinigte Kupplungsprodukt ist eine braune Substanz, die bei 115° schmilzt und von 105° an sintert.

0,1881 g Substanz gaben bei 23° und 753 mm 16,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{57}H_{69}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,63	9,75 %.

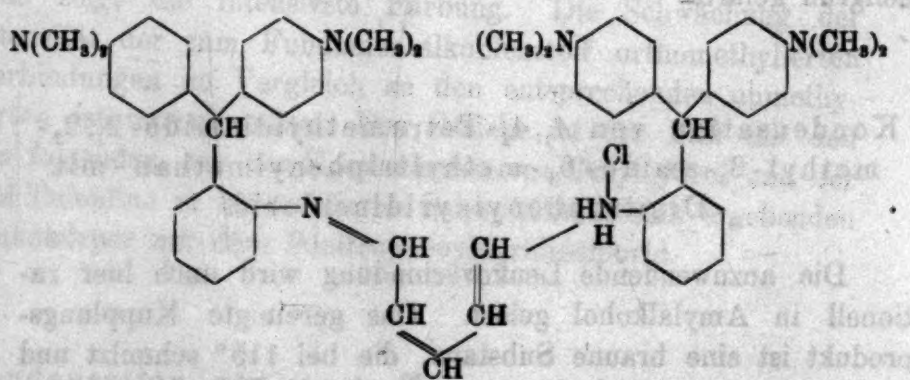
Die Farbstofflösung färbt tannierte Baumwolle schwach hellgrün.

In gleicher Weise wurde die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf die aus der Kombination von Dimethylanilin, bezw. Dimethylmetatoluidin und Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzaldehyd und darauffolgende Reduktion sich ergebenden Aminomalachitgrüne und in den Kernen I und II methylierten Aminomalachitgrüne untersucht.

Kondensation von -o-Aminoleukomalachitgrün mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Das nach Otto Fischers Angaben[1]) bereitete o-Aminoleukomalachitgrün (2 Mol.) wird in alkoholischer Lösung mit Dinitrophenylpyridinchlorid zur Wirkung gebracht.

Die kirschrote Lösung hinterläßt beim Verdampfen des Alkohols einen fluoreszierenden Rückstand, dessen Trennung von Dinitranilin und weitere Reinigung wie bei den beschriebenen Verbindungen erfolgte. Das rotgefärbte Reaktionsprodukt sintert von 40° ab und schmilzt bei 68°.



0,1268 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 11,85 ccm N.

	Berechnet für $C_{51}H_{57}N_8Cl$:	Gefunden:
N	10,65	10,74 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle blaustichig grün.

---

[1]) O. Fischer, Ber. 15, 682; 18, 1889.

Kondensation von m-Aminoleukomalachitgrün und Dinitrophenylpyridinchlorid.

Darstellung und Reinigung geben zu keiner besonderen Bemerkung Anlaß. Die Verbindung ist grün gefärbt und schmilzt bei 78°.

0,1531 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 14,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{51}H_{37}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,65	10,73 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farblösung intensiv smaragdgrün gefärbt.

Kondensation von p-Aminoleukomalachitgrün[1]) mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Es wird schließlich ein grüngefärbter Leukokörper vom Schmelzpunkt 72° (nicht scharf) erhalten.

0,1372 g Substanz gaben bei 19° und 757 mm 12,85 ccm N.

	Berechnet auf $C_{51}H_{37}N_6Cl$:	Gefunden:
N	10,65	10,75 %.

Die Farblösung färbt tannierte Baumwolle dunkelblau.

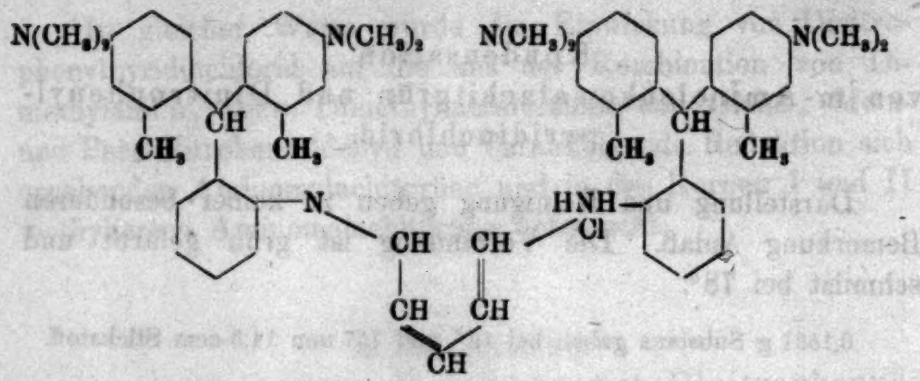
Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-2_3-amidotriphenylmethan[2]) und Dinitrophenylpyridinchlorid.

Die gereinigte neue Leukobase stellt einen dunkelgelbbraunen Körper vom Schmelzpunkt 102° vor.

---

[1]) O. Fischer, Ber. 14, 2527.

[2]) Noelting, Ber. 24, 580; Reitzenstein und Runge, dies. Journ. [2] 71, 60.



0,1644 g Substanz gaben bei 19° und 753 mm 14,45 ccm N.

	Berechnet auf $C_{55}H_{55}N_8Cl$:	Gefunden:
N	9,94	10,04 %.

Tannierte Baumwolle wird von der Farblösung schwach blaugrün gefärbt.

Kondensation von $4_1,4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1,2_2$-methyl-3_3-amido-triphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Das reine Kondensationsprodukt ist eine gelbbraune, bei 82° schmelzende Substanz (nicht scharf).

0,1421 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm 12,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{55}H_{55}N_8Cl$:	Gefunden:
N	9,94	10,03 %.

Die Farblösung färbt gebeizte Baumwolle gelbstichig grün.

Kondensation von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-4_3-amido-triphenylmethan mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

Das reine Kupplungsprodukt ist gelb gefärbt, sintert von 60° ab, und schmilzt bei 78°.

0,2427 g Substanz gaben bei 16° und 751 mm 21,20 ccm N.

	Berechnet auf $C_{55}H_{55}N_6Cl$:	Gefunden:
N	9,94	10,09 %.

Tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle wird lila gefärbt.

Einwirkung von Pyridin auf α-Chlorpyridin.

In 4,25 g α-Chlorpyridin[1]) wurden 8,08 g 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol gelöst, was mit großer Leichtigkeit erfolgt. Wird die gelbe Lösung 10 Stunden im Ölbade auf 190°—200° erhitzt, so macht sich zwar eine schmutzigbraune Färbung bemerklich, aber es tritt keine Kondensation ein. Fast die gesamten Mengen der angewandten Komponenten können wiedergewonnen werden.

Einwirkung von Pyridin auf γ-Chlorpyridin.

2,26 g γ-Chlorpyridin[2]) wurden bei Wasserbadtemperatur mit 4,04 g Chlorbinitrobenzol in Reaktion gebracht.

---

[1]) Ber. 32, 1297, und Hoerger und Jaeger, Dissert. 1899 (Erlangen).

[2]) Haitinger und Lieben, Monatshefte 5, 600.

Die Lösung färbt sich rot und erstarrt alsbald zu einer gelbroten Masse, die mit Äther ausgekocht 3,6 g des angewandten Chlorbinitrobenzols zurückgewinnen ließ.

Im Rückstand bleibt das γ-Chlorpyridin, das sich zu einem schon von Haitinger und Lieben[1]) beschriebenen salzsaurem Salz umlagert, und genau die von beiden Forschern angegebenen Eigenschaften besitzt. Es löst sich nämlich leicht in Wasser und die Lösung entfärbt sich an der Luft.

---

[1]) Haitinger und Lieben, Monatshefte 5, 600.

Phenylbenzoylharnstoff;

von

E. Mohr.

Betreffs der Bildung des Phenylbenzoylharnstoffs aus Benzoylchloramid[1]) ist nachzutragen, daß Stieglitz und Earle[2]) eine von der früher gebräuchlichen Deutung etwas abweichende Erklärung gegeben haben, entsprechend folgendem Schema:

$$R.CO.NHCl + KOH = R.N:CO + H_2O + KCl$$
$$R.N:CO + R.CO.NHCl = R.NH.CO.N(Cl).CO.R$$
$$R.NH.CO.N(Cl).CO.R + H_2O = R.NH.CO.NH.CO.R + HOCl.$$

Heidelberg, chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 305 (1905).

[2]) Amer. Chem. Journ. 30, 412 (1903); Chem. Centralbl. 1904, I, 239.

Berichtigung;

von

R. Gnehm.

In der Mitteilung „Beiträge zur Kenntnis der Indamine und Thiazine“ von R. Gnehm und W. Schröter[1]) hat sich ein kleines Versehen eingeschlichen.

S. 3, zweitletzter Absatz, sollte es heißen: „über das vierte, das p-Amidomonomethyl-o-toluidin, konnten wir, außer den kurzen Mitteilungen von Gnehm und Blumer[2]), die den Körper aus dem 1, 2, 4-Nitromethyl-o-toluidin erhielten, keine Literaturangaben finden.

Zürich, Januar 1906.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 3.
[2]) Ann. Chem. 304, 106.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

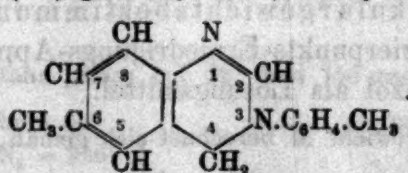
LXXVII. Über einige Chinazoline aus o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin;

von

R. von Walther und **R. Bamberg.**

In einer früheren Abhandlung[1]) haben wir mehrere Derivate des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins beschrieben; es wurde dabei erwähnt, daß mit Hilfe von Amylnitrit ziemlich leicht ein heterocyklischer Triazinkörper entsteht. Die Reaktionsfähigkeit des erwähnten Ausgangsmaterials ist ganz die eines monalkylierten o-Amidobenzylamins; es waren deswegen bei der Acylierung Chinazolinderivate zu erwarten. Bei den dahinzielenden Versuchen zeigte es sich, daß wohl relativ leicht die Umsetzungen mit Chlorkohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff und auch mit Ameisensäure resp. o-Ameisensäureäther durchführbar sind, daß dagegen schon bei der Verwendung von Essigsäure Hemmungen auftreten, die nur durch Benutzung des reaktionsfähigen Imidoäthers zu überwinden sind. Von den zu erwartenden Chinazolinen sind vorläufig folgende gewonnen worden.

Bz(6)-Methyl-(3n)-p-Tolyl-(3,4)-Dihydrochinazolin,[2])



10 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 15 g Orthoameisensäureäther (6,5 g berechnet) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler eine Stunde lang erwärmt. Nach dem Abkühlen hatten sich Kristalle ausgeschieden, denen nach dem

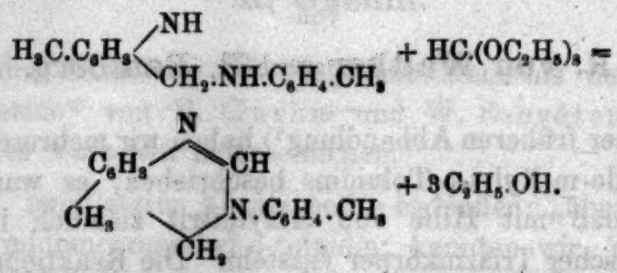
[1]) Dies. Journ. [2] 71, 153.

[2]) In der Folge einfach „Dihydrochinazolin" genannt.

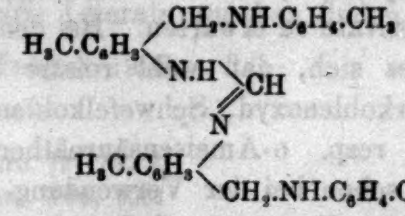
Verdunsten des Orthoameisensäureäthers noch Schmieren anhafteten. Dieselben wurden durch Absaugen entfernt und es resultierten 9 g Rohprodukt = 60% der Theorie.

Aus Alkohol erhielt man sechsseitige, weiße Blättchen vom Schmelzp. 158°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und in Äther, weniger leicht in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Da es zweifelhaft erschien, ob Ringschuß oder Amidinbildung:



eingetreten war — was aus den Analysenresultaten allein nicht hervorgeht — wurde der neue Körper einer Molekulargewichtsbestimmung unterworfen, deren Resultat die erstere Annahme bestätigte.

Diese Molekulargewichtsbestimmung wurde mit Beckmanns Gefrierpunkts-Erniedrigungs-Apparat ausgeführt und zwar mit Benzol als Lösungsmittel.

Das Molekulargewicht M berechnet sich gemäß der Gleichung:

$$M = K \cdot \frac{s}{\Delta \cdot L}$$

aus

K = Konstante für Benzol (4900),
s = Abgewogene Substanzmenge (0,2006 g),
Δ = Gefrierpunktsdepression in °C (0,165 i. M.),
L = Menge des Lösungsmittels: 25,25 g.

$$M = 4900 \cdot \frac{0{,}2006}{0{,}165 \cdot 25{,}25} = 235{,}9.$$

Aus der Formel $C_{16}H_{16}N_2$ ergibt sich:

$$M = 236.$$

I. 0,1324 g Substanz ergaben 0,3930 g CO_2 und 0,0836 g H_2O.
II. 0,1002 g Subst. gaben bei 22° und 749 mm Druck = 11,6 ccm N.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2 = 236$:	Gefunden: I.	II.
C	81,36	80,96	— %
H	6,78	7,07	— „
N	11,86	—	11,86 „.

Nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung sowie der Analysen verläuft die Kodensation des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit Orthoameisensäureäther unter Austritt von 3 Molekülen Alkohol und zwar unter Ringschuß: Es hat sich also das erwartete Dihydrochinazolin-Derivat gebildet.

Zu demselben Dihydrochinazolin-Derivat gelangt man auch, wenn man statt des Orthoameisensäureäthers Ameisensäure selbs verwendet; jedoch verläuft die Umsetzung nicht so hochprozentig.

10 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden in 10 g 80%iger Ameisensäure, dem Dreifachen der berechneten Menge, aufgelöst, wobei Wärmeentwicklung und Braunfärbung eintrat. Die Lösung wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt, dann mit Tierkohle gekocht, filtriert und nach dem Erkalten die Base durch Ammoniak frei gemacht. Ausbeute 5 g = 50% der Theorie.

Die Base erwies sich als identisch mit der durch Orthoameisensäureäther erhaltenen und zeigte denselben Schmelzpunkt 158°.

0,1119 g Substanz gaben bei 22° und 750 mm Druck 11,6 ccm N.

Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2 = 236$:	Gefunden:
N = 11,86	11,59 %.

Das als Zwischenstufe zu erwartende Formylderivat wurde nicht gefaßt.

Salzsaures Salz.

Die Base, in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst, ergibt beim Erkalten das salzsaure Salz in weißen Nadeln, die

3 Moleküle Wasser enthalten. Schmelzp. des wasserfreien Salzes 212°.

Kristallwasser-Bestimmung.

I. Salzsaures Salz, lufttrocken gewogen und bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es ergaben dann 0,1107 g Substanz einen Gewichtsverlust von 0,0187 g.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2.HCl + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	16,54	16,89 %.

Das schwefelsaure Salz kritallisierte in prächtigen, weißen Kristallnadeln vom Schmelzp. 132°.

Salpetersaures Salz.

Beim Versetzen der Base mit verdünnter Salpetersäure wurde ein Teil derselben angegriffen. Es bildeten sich braune Schmieren; aus dem Filtrat schied sich dann nach längerem Stehen das salpetersaure Salz des Chinazolinderivats in langen, schwach gelblichen Nadeln ab. Schmelzp. 95°. Zersetzung bei 170°.

Pikrinsaures Salz.

Die Base wurde in Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Eisessig versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich das Pikrat in prächtigen, orangegelben Nadeln aus, die aus Eisessig umkristallisiert wurden. Schmelzp. 201°.

0,1134 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm Druck. 14,8 ccm N.

	Berechnet auf $C_{22}H_{19}N_5O_7 = 465$:	Gefunden:
N	15,05	14,50 %.

Platinchlorid-Doppelsalz.

Man löst die Base in Eisessig, säuert etwas mit Salzsäure an und versetzt mit Platinchloridlösung; das Salz scheidet sich alsbald in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 202° aus.

0,2028 g Substanz ergaben 0,0455 g Pt.

	Berechnet auf $(C_{16}H_{16}N_2H)_2PtCl_6 = 882$:	Gefunden:
Pt	22,09	22,43 %.

Bromierungsversuch des Dihydrochinazolins.

Zu 2 g der in absolutem Alkohol gelösten Dihydrochinazolin-Base fügt man allmählich 2 Atome Brom (d. i. 1,3 g oder 0,4 ccm).

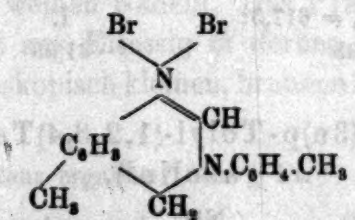
Es tritt neben starker Erwärmung Geruch nach Aldehyd auf und nach einiger Zeit scheidet sich ein fester Körper in roten Nadeln ab, der aus Alkohol umkristallisiert wurde.

Brom-Bestimmung.

Es ergaben I. 0,1685 g Substanz 0,1584 g AgBr.
II. 0,1543 g Substanz 0,1470 g AgBr.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2Br_2 = 395,9$:	Gefunden: I.	II.
Br	40,39	40,01	40,54 %

Entgegen der Erwartung ergibt sich aus den Analysenresultaten und den sonstigen Eigenschaften des Körpers, daß keine Substitution, sondern nur eine einfache Addition des Broms an den 3wertigen Stickstoff unter Ammonsalzbildung erfolgt ist:



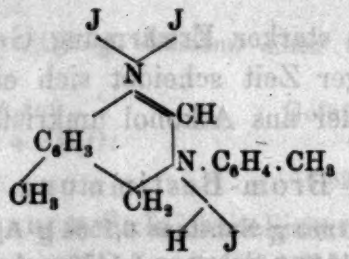
Daß das Brom sich nur an den Stickstoff angelagert hat und nicht substituierend in den Chinazolinkern eingedrungen ist, beweist das Verhalten des Körpers gegen schweflige Säure. Die rötliche, alkoholische Lösung wurde sofort durch schweflige Säure entfärbt und aus dieser Lösung auf Zusatz von Alkali die ursprüngliche Dihydrochinazolin-Base erhalten.

Verhalten des Dihydrochinazolins gegen Jod.

2 g Dihydrochinazolin-Base in Alkohol wurden mit 2 g Jod, ebenfalls in Alkohol gelöst, versetzt, wobei Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar war. Es schieden sich bei längerem Stehen Kristalle von rötlich metallischem Glanz aus, die aus Alkohol umkritallisiert wurden.

Die Analyse ergab aber, daß nicht, wie beim Brom-

Additionsprodukt, nur 2, sondern 3 Atome Halogen eingetreten waren, von denen eins als Jodwasserstoff, der hierbe in Nebenreaktion auftritt, sich an das andere N-Atom anlagert:

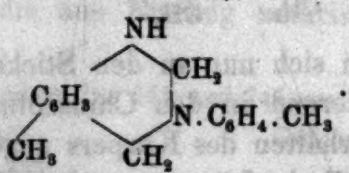


Auch hier fand nur eine Addition des Jods und des Jodwasserstoffes an die N-Atome statt. Die mit schwefliger Säure entfärbte Lösung schied auf Zusatz von Alkali wieder das Dihydrochinazolin aus, kenntlich an Kristallform und Schmelzpunkt.

Es ergaben: I. 0,1506 g Substanz 0,1701 g AgJ.
II. 0,1520 g Substanz 0,1714 g AgJ.

	Berechnet auf $C_{16}H_{17}N_2J_3 = 617{,}5$:	Gefunden: I.	II.
J	61,65	61,03	60,93 %.

Bz-(6)Methyl-(3n)p-Tolyl-(1,2,3,4)Tetrahydrochinazolin[1]),



Die Annahme des Dihydrochinazolin-Charakters der soeben behandelten Verbindung findet eine weitere Bestätigung in den Ergebnissen der Reduktion. Die im Dihydrochinazolin anzunehmende Doppelbindung muß den Körper befähigen, 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen und dabei in ein Tetrahydrochinazolin überzugehen.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 3 g Dihydrochinazolin-Base in absolutem Alkohol gelöst, und

[1]) In der Folge: „Tetrahydrochinazolin"-Base.

das Vierfache der berechneten Menge Natrium in kleinen Stückchen allmählich zugegeben. Gibt man nach Beendigung der Reaktion, nachdem alles Natrium aufgelöst ist, Wasser zum Kolbeninhalt, so fällt ein Körper in feinen, weißen Nadeln aus.

Der Prozeß verläuft beinahe quantitativ. Das Reduktionsprodukt kristallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzp. 138°. Dieselben sind leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser.

I. 0,1510 g Substanz ergaben 0,4464 g CO_2 und 0,1090 g H_2O.
II. 0,1544 g Substanz gaben bei 16° und 748 mm Druck 15,0 ccm N.

	Berechnet auf $C_{16}H_{18}N_2 = 238$:	Gefunden: I.	II.
C	80,67	80,62	— %
H	7,56	8,09	— „
N	11,76	—	11,14 „.

Das salzsaure Salz kristallisiert in weißen Würfeln, das salpetersaure in gelblichen langen Nadeln und das schwefelsaure in kleinen weißen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz kristallisiert aus Eisessig in derben, gelben Nadeln, aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, braunen Kristallen. Schmelzp. 203°—205°.

0,2083 g Substanz ergaben 0,0468 g Pt.

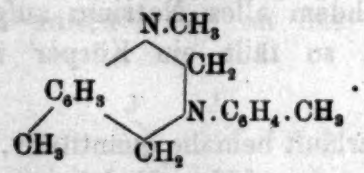
	Berechnet auf $(C_{16}H_{18}N_2H)_2PtCl_6 = 648,5$:	Gefunden:
Pt	22,01	22,46 %.

Zur Darstellung des pikrinsauren Salzes wurde die Tetrahydrobase in der Wärme in Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Eisessig versetzt, worauf nach dem Erkalten das Pikrat ausfiel und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Orangegelbe Kristallnadeln, die beim Liegen an der Luft sich rötlich färben. Schmelzpunkt 200°.

0,0792 g Substanz gaben bei 15° und 752 mm Druck 10,0 ccm N.

	Berechnet auf $C_{22}H_{21}N_5O_7 = 467$:	Gefunden:
N	14,99	14,64 %.

Bz-(6)Methyl-(1n)Methyl-(3n)p-Tolyl-Tetrahydrochinazolin,



2 g Tetrahydrobase wurden mit 4 g Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten das überschüssige Jodmethyl und der Methylalkohol auf dem Wasserbade verjagt, der braune Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich schon beim Erkalten das jodwasserstoffsaure Salz der Base in Prismen aus. Dasselbe wurde in viel Wasser gelöst und mit Ätznatron die freie Base gefällt, die aus Ligroin und wenig Alkohol umkristallisiert, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 155° darstellt.

0,0977 g Substanz gaben bei 15° und 759 mm Druck 9 ccm N.

	Berechnet auf $C_{17}H_{20}N_2 = 252$:	Gefunden:
N	11,11	10,78 %.

Das salzsaure Salz dieser n(1)-methylierten Tetrahydrobase kristallisiert in quadratischen Tafeln, das Platindoppelsalz in strahligen Kristallbüscheln.

Die Acylierung der n(1)-Imidogruppe des Tetrahydrochinazolin-Derivates

wurde erfolglos, und zwar sowohl mit Benzoësäure- als auch mit Essigsäure-Anhydrid versucht. Es resultierten stets nur stark verschmierte Produkte, aus denen kein kristallinischer Körper erhalten werden konnte.

Versuche zur Gewinnung von Homologen des Dihydrochinazolins.

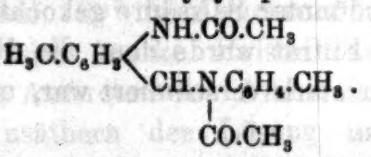
Durch Kondensation des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit Ameisensäure erhielt man das schon beschriebene Dihydrochinazolin-Derivat.

Es lag nun nahe, um zu einem (2) methylierten Dihydrochinazolin-Derivat zu gelangen, an Stelle von Ameisensäure Essigsäure zu verwenden.

Jedoch wurden bei der Einwikung von Essigsäure auf das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin nur ganz geringe Mengen eines faßbaren Produktes isoliert, das sich mit dem gleich zu beschreibenden, aus Essigsäure-Anhydrid dargestellten Kondensationsprodukt als identisch erwies.

Dabei erhielt man zwar auch nicht, wie erwartet, unter Ringschluß das (2)-methylierte Dihydrochinazolin-Derivat, sondern es bildet sich, wie die Analyse ergab, unter Austritt von 1 Molekül Wasser ein Diacetyl-Derivat des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins.

o-Acetylamido-m-Xylyl-p-acettoluidid,



10 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 135° darstellen; die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 10,4 g oder 76% der Theorie.

I. 0,1464 g Substanz ergaben 0,3924 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.
II. 0,1202 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm Druck 10,1 cm N.

	Berechnet auf $C_{19}H_{22}N_2O_2 = 310$:	Gefunden: I.	II.
C	73,55	73,10	— %
H	7,09	7,45	— „
N	9,03	—	9,49 „.

Auch bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel erzielt man keinen Ringschuß, sondern ebenfalls obiges Diacetyl-Derivat.

Ebenso erfolglos war es, das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin mit Eisessig im Druckrohr auf 180° zu erhitzen.

Bei einem weiteren Versuche wurden 0,5 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin mit 4 ccm Essigester 5 Stunden lang im Druckrohr auf 180° erhitzt. Die entstandenen Kristalle wurden durch Aufpressen auf einen Tonteller vom größten Teil der Schmieren befreit und dann mit Ligroïn gedeckt.

Nach dem Umkristallisieren aus Ligroïn erhielt man flache Prismen von Schmelzpunkt 86°, also das Ausgangsmaterial wieder.

Verhalten des o-Acetylamido-m-Xylyl-p-Acettoluidids gegenüber verdünnten Säuren in der Wärme.

Bei diesen Versuchen sollten die verdünnten Säuren durch partielle Verseifung eine Acetylgruppe als Essigsäure abspalten und das so entstandene Produkt unter Wasseraustritt Ringschluß bilden.

0,5 g des aus Essigsäureanhydrid nach obiger Beschreibung gewonnenen Diacetyl-Derivates wurden ungefähr 1 Stunde lang am Steigrohr mit verdünnter Salzsäure gekocht, wobei es sich auflöste. Aus dem Filtrat wurde dann die Base in Freiheit gesetzt, die aber zu stark verschmiert war, um weiter verarbeitet werden zu können.

Ebensowenig Erfolg hatte ein 5stündiges Erhitzen des Diacetyl-Derivates mit verdünnter Salzsäure im Druckrohr auf 160°.

Daß bei diesem Versuch tatsächlich Essigsäure abgespalten war, bewies der nach Zusatz von Alkohol stark auftretende Geruch nach Essigester.

Allzu reichliche Schmieren machten auch hier ein weiteres Arbeiten unmöglich.

Anwendung verdünnter Schwefelsäure, statt Salzsäure, änderte das ungünstige Resultat nicht.

Kocht man 3 g des Diacetyl-o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper in weißen Flocken aus, der von der Lösung abfiltriert wurde. Derselbe löste sich in viel Wasser; diese Lösung schied auf Zusatz von Alkali einen Körper aus, der sich nach dem Umkristallisieren und Reinigen nach Kristallform (prismatische Blättchen) und Schmelzp. 87° als das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin erwies.

Im Filtrat der Lösung war noch das schwefelsaure Salz der Base, und konnte daraus ebenfalls die Base mit Ätznatron in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt werden. Nach dem Verdunsten des Auszuges hinterblieb ebenfalls ein Körper vom Schmelzp. 87°, also das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin.

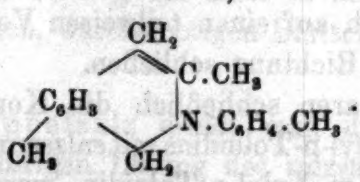
Der Versuch zeigt also, daß zwar die beiden Acetylgruppen sich sehr leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren abspalten lassen, ein partielles Verseifungsprodukt aber nicht zu isolieren ist.

o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin und Acetamid.

Versuche, durch Kondensation des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit Acetamid unter Austritt von Ammoniak und Wasser zu dem erwünschten (2)-methylierten Dihydrochinazolin-Derivat zu gelangen, waren ebensowenig erfolgreich.

0,5 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 4 g Acetamid 5 Stunden lang auf 160° im Druckrohr erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich starke Kristallmassen ausgeschieden, welche sich unter Auftreten von Ammoniakgeruch in Wasser lösten. Nach Ausäthern der Lösung und Verdunsten des Äthers hinterblieben jedoch ebenfalls nur dicke Schmieren, die keine Neigung zur Kristallisation zeigten.

Bz-(6)Methyl-(2)Methyl-(3)-p-Tolyl(3,4)-Dihydrochinazolin,

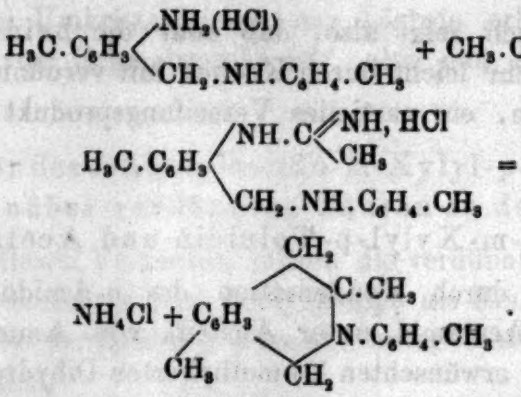


Aus dem Acetylderivat war die Abspaltung von Wasser unter Chinazolinringschluß nicht zu erzielen.

Von dem Gedanken geleitet, daß die Chinazoline intramolekulare Amidinbindungen aufweisen, wurde versucht, eine derjenigen Methoden zu benutzen, die sonst für die Darstellung von Amidinen von gutem Erfolge sind. Betrachtet man die Möglichkeiten, um aus Aminbasen zu Amidinen zu gelangen, so liegen deren zwei nahe. Erstens die Bernthsensche aus salzsaurem Amin und Nitrilen:

$$CH_3.CN + NH_2.R = CH_3-C(NH)(NH.R)$$

und zweitens aus Aminbasen und Imidoäthern. Beide Methoden wurden angewandt. Die Kondensation würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:



2 g salzsaures o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 4 g Acetonitril 5 Stunden lang im Druckrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich in der Röhre eine reichliche Menge von Chlorammonium ausgeschieden, welches von der braunen Flüssigkeit abfiltriert wurde. Die braune Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle gekocht und heiß filtriert, schied beim Zusatz von Ätznatron die Base aus, die beim Schütteln mit Äther in diesen überging. Nach dem Verdunsten desselben erhielt man jedoch wiederum nur Schmieren.

Jedenfalls läßt aber das Auftreten des Chlorammoniums bei diesem Versuch auf einen teilweisen Verlauf des Prozesses in der erwarteten Richtung schließen.

Erfolgreich waren schließlich die Kondensationsversuche des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit salzsaurem Acetimidoäther.

5 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurden mit 4 g salzsaurem Acetimidoäther in einer wasserfreien Benzollösung kurze Zeit erwärmt. Es schied sich alsbald aus der klaren Lösung eine weiße Kristallmasse ab, die neben Chlorammonium, welches nachgewiesen werden konnte, noch das salzsaure Salz der erwarteten Base enthielt.

Diese Kristallmasse wurde in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Ätznatron versetzt, wodurch die Base in Freiheit gesetzt und ausgeäthert werden konnte.

Der Äther-Rückstand erwies sich zuerst als harzartiges, durchsichtiges Öl, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Durch wiederholtes Reiben mit einem Glasstabe erstarrte es aber ganz allmählich zu einer gelbweißen Kristallmasse, die in der Wärme in Ligroïn gelöst wurde.

Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung langsam die freie Base in großen, derben Kristalldrusen aus. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Ligroïn und unlöslich in Wasser. Schmelzp. 89° bis 93°.

I. 0,0976 g Substanz ergaben 0,2933 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
II. 0,1546 g Substanz gaben bei 11° und 745 mm Druck 15,2 ccm N

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2 = 250$:	Gefunden: I.	II.
C	81,60	81,95	— %
H	7,20	7,74	— „
N	11,20	—	11,48 „.

Wie die Analyse bestätigt, liegt also hier das (2)-methylierte Dihydrochinazolin-Derivat vor.

Das bei der Reaktion intermediär auftretende Amidin konnte nicht gefaßt werden.

Das

salzsaure Salz

kristallisiert aus der Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure in quadratischen, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 261°.

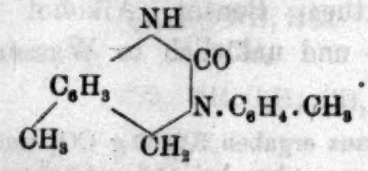
Das Platindoppelsalz erhält man durch Zusatz von Platinchlorid zur wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes. Es kristallisiert in schönen, orangegelben Nadelbüscheln, die sich später in Rhomben verwandeln. Schmelzp. 235°.

Bei nochmaliger Darstellung des Platindoppelsalzes ist noch eine zweite Kristallform beobachtet worden; es sind quadratische Blättchen, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen.

I. Platinsalz (Schmelzp. 235°).
Es ergaben 0,1178 g Substanz 0,0248 g Pt.
II. Platinsalz (Schmelzp. 207°).
Es ergaben 0,1023 g Substanz 0,0224 g Pt.

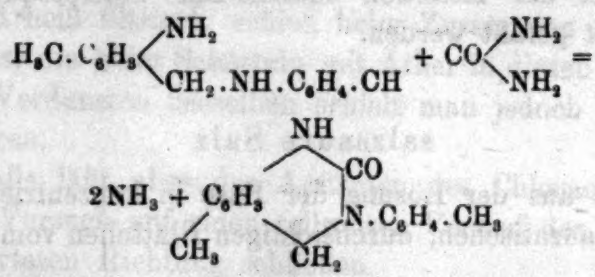
Berechnet auf $(C_{17}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6 = 909$:	Gefunden: I.	II.
Pt = 21,42	21,05	21,89 %.

Bz-(6)Methyl-(2)Keto-(3n)-p-Tolyl-Tetrahydrochinazolin.



In einem Reagenzrohr wurden 8 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin mit 2 g Harnstoff (berechnete Menge) zusammengeschmolzen und auf ca. 150° erhitzt, wobei eine starke Ammoniak-Entwicklung auftrat. Die braune, dickflüssige Masse erstarrte beim Erhitzen allmählich zu einem festen Körper, der nach dem Erkalten aus Eisessig und etwas Wasser umkristallisert wurde; nach nochmaligem Umkristallisieren war derselbe rein. Die Ausbeute betrug 5 g oder 62% der Theorie.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Der Körper, nach den Analysenergebnissen das erwartete Ketochinazolin-Derivat, kristallisierte in weißen Nadeln vom Schmelzp. 238°—240°. Dieselben sind leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester und Benzol, schwerer in Äther und Ligroïn und unlöslich in Wasser.

0,0992 g Substanz gaben bei 15° und 746 mm Druck 10 ccm N.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2O = 252$:	Gefunden:
N	11,11	11,58 %.

Bereits Paal und Busch[1]) haben Studien über analoge Umsetzungen des o-Amidobenzamids mit Harnstoff und dessen Abkömmlingen unternommen.

Beinahe ebenso glatt wie mit Harnstoff verläuft die

---

[1]) Ber. 25, 2854.

Kondensation des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins mit Chlorkohlenoxyd.

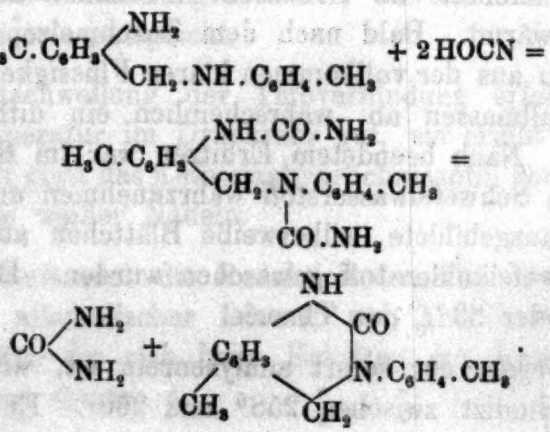
Das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurde in Benzol gelöst und bis zur Sättigung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein Körper in gelben Flocken aus, die sich bald zu dicken Schmieren vereinigten, bei weiterem Einleiten von Chlorkolenoxyd aber wieder auflösten. Nach dem Verdunsten der filtrierten Lösung hinterblieb ein Rückstand, der aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert wurde und sich nach Kristallform und Schmelzpunkt als das erwertete Ketotetrahydrochinazolin-Derivat erwies. Er kristallisierte in weißen Nadeln vom Schmelzp. 240°.

0,1257 g Substanz ergaben 0,3503 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2O = 252$:	Gefunden:
C	76,19	76,01 %
H	6,35	6,67 „.

o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin und Cyansäure.

Der basische Charakter des o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidins ließ es erwarten, daß Cyansäure glatt reagieren, dann sekundär womöglich Ringschluß unter Austritt von Ammoniak erfolgen würde. Es ergab sich aber im Verlauf des Versuches, daß sich hierbei nicht sofort das erwartete Ketotetrahydrochinazolin-Derivat bildet, sondern intermediär ein Doppelharnstoffderivat, das dann unter Austritt von 1 Molekül Harnstoff in das erwartete (2)-Ketotetrahydrochinazolin-Derivat übergeführt werden kann:



Das o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge cyansaurem Kali versetzt. Es fiel ein braunweißer Körper aus, der sich in allen angewandten Lösungsmitteln als unlöslich erwies. Er wurde deshalb durch Auskochen mit Benzol, Alkohol und Äther von den Verunreinigungen befreit und stellt dann ein weißes Pulver dar, das bei 219° unter Zersetzung schmilzt.

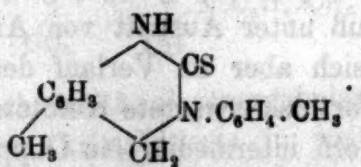
Durch die Stickstoff-Bestimmung wurde die Bildung des Doppelharnstoff-Derivates erwiesen.

0,1117 g Substanz gaben bei 14° und 743 mm Druck 17,8 ccm N.

	Berechnet auf $C_{17}H_{20}N_4O_2 = 312$:	Gefunden:
N	17,95	18,31 %.

Beim Erhitzen des Doppelharnstoff-Derivates geht dasselbe, wie oben bemerkt, unter Harnstoff-Abspaltung bezw. dessen Zersetzungsprodukten in das Ketochinazolin über.

Bz-(6)Methyl-(2)Thio-(3n)p-Tolyltetrahydrochinazolin aus o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin und Schwefelkohlenstoff,



Eine Lösung von 1 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin in 3 g absolutem Alkohol wurde mit 3 g Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefelblume im Druckrohr 4 Stunden lang auf 130° bis 140° erwärmt. Bald nach dem Zuschmelzen des Rohres schieden sich aus der vollkommen klaren Flüssigkeit allmählich derbe Kristallmassen ab, wahrscheinlich ein dithiocarbaminsaures Salz. Nach beendetem Erhitzen war im Rohr starker Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen und es hatten sich schön ausgebildete, silberweiße Blättchen ausgeschieden, die mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 1 g oder 83% der Theorie.

Der Körper, der sofort analysenrein ist, wird bei 200° gelb und schmilzt zwischen 258° und 260°. Er kristallisert

in sechseckigen, durchsichtigen Blättchen und ist unlöslich in Natronlauge; er bildet ziemlich schwer lösliche Salze, von denen einige erwähnt sein mögen:

Das schwefelsaure Salz, kleine verzweigte Nadeln, die bei 275° noch nicht geschmolzen sind; das salzsaure Salz, strahlige Kristallblättchen, Schmelzp. 220°—225°; das Platindoppelsalz, mikroskopisch kleine, orangegelbe Kristalle, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen; das Pikrat, sechseckige, durchsichtige gelbe Tafeln, Schmelzp. 240°; das Acetat, welches in sechseckigen Tafeln vom Schmelzp. 257° und das Oxalat, das in langen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 247°—252° kristallisiert. Die Thio-Verbindung selbst ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlensoff, leichter in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig, am besten aus Alkohol umkristallisierbar.

Es ergaben 0,1252 g Substanz 0,3305 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}N_2S$ = 268:	Gefunden:
C	71,64	71,99 %
H	5,97	6,34 „ .

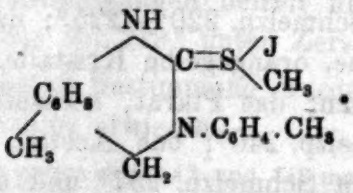
Wie weitere Versuche ergeben haben, ist ein Erhitzen im Druckrohr nicht unbedingt erforderlich. Die in absolutem Alkohol gelöste Base geht schon beim einstündigen Kochen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefelblume in das p-Tolylthiotetrahydrochinazolin-Derivat über. Bei diesem letzten Versuch wurden 10 g o-Amido-m-Xylyl-p-Toluidin verwandt und 9,6 g Thio-Verbindung erhalten, was einer Ausbeute von 76% der Theorie entspricht.

Die Entschweflung der Thioverbindung erfolgt nur bei höherer Temperatur im Druckrohr gut, sie ergibt dann allerdings ziemlich glatt das Ketotetrahydrochinazolin vom Schmelzp. 238° in Form weißer Nadeln.

Gut verläuft auch die Reduktion des Thiochinazolins mit Natrium in alkoholischer Lösung zur Tetrahydrobase vom Schmelzp. 138°, die sich beim Erkalten des Ansatzes direkt als Kristallbrei absetzt.

Einwirkung von Jodmethyl auf das p-Tolylthiotetrahydrohinazolin-Derivat.

Bz-(6)Methyl-(2)Jodmethyl-Thio-(3n)p-Tolyltetrahydrochinazolin,



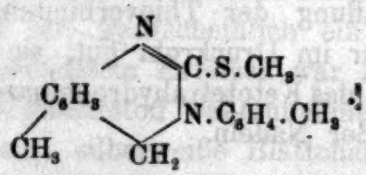
1 g p-Tolylthiotetrahydrochinazolin-Derivat wurde mit 2 g Jodmethyl und 30 ccm Methylalkohol im Druckrohr 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich im Rohr prächtige, gelbe Kristalle ausgeschieden, die sich aus 70prozent. Alkohol umkristallisieren ließen. Man erhielt auf diese Weise einen Körper in Form gelber Stäbchen, die bei 255° anfangen sich zu bräunen und bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

5 g p-Tolylthiotetrahydrochinazolin-Derivat ergaben 6 g des neuen Körpers, was einer Ausbeute von 77% der Theorie entspricht.

I. 0,1090 g Substanz gaben bei 17° und 748 mm Druck 6,4 ccm N.
II. 0,2001 g Substanz gaben 0,1152 g AgJ.

	Berechnet auf $C_{17}H_{19}N_2S.J = 410$:	Gefunden: I.	II.
N	6,83	6,70	— %
J	30,97	—	31,10 „ .

Bz-(6)Methyl-(2)Methylthio-(3n)p-Tolyl-(3,4)Dihydrochinazolin,



Um zunächst aus der Thionium-Verbindung die freie Base darzustellen, wurden 6 g der Verbindung in 70prozent. Alkohol in der Wärme gelöst, und die heiß filtrierte Lösung mit Ätznatron bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Er-

kalten fiel ein Körper in feinen weißen Blättchen aus, der aus verdünntem Alkohol in kleinen durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 87° kristallisiert.

I. 0,1055 g Substanz ergaben 0,2810 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.
II. 0,0965 g Substanz gaben bei 18° und 768 mm Druck 8 ccm N.

	Berechnet auf $C_{17}H_{18}N_2S = 282$:	Gefunden: I.	II.
C	72,34	72,64	— %
H	6,38	7,07	— „
N	9,93	—	9,68 „.

Diese freie Base ist leicht löslich in Äther, Benzol, Essigäther, weniger leicht in verdünntem Alkohol.

Von den Salzen dieser Methylthio-Base seien erwähnt: das schwefelsaure, lange, weiße feine Nadeln vom Schmelzp. 208°; das salzsaure, derbe, lanzettförmige Stäbchen vom Schmelzp. 258°; das Patindoppelsalz, mikroskopisch kleine, derbe Kristalle vom Schmelzp. 222° und das Pikrat, feine, dünne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 168°.

Durch Anlagerung der Methyl- an die CS-Gruppe ist der Charakter der Verbindung ganz verändert worden. Während das p-Tolylthiotetrahydrochinazolin-Derivat sich als vollständig neutral erwies, ist die neue Verbindung stark basisch geworden, sie gibt mit Mineralsäuren vollkommen beständige, gut kristallisierende Salze und der Schmelzpunkt ist um ca. 170° heruntergedrückt und während das CS-Derivat sich in den meisten Lösungsmitteln als unlöslich erwies, ist die neue Methylthio-Base in den meisten Lösungsmitteln äußerst leicht löslich.

Reduktion der Methylthio-Base mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure.

Eine kleine Menge dieser Methylthio-Base wurde in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und etwas Zinkstaub zugegeben. Sofort trat starker Geruch nach Mercaptan auf. Es wurde nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Mercaptan vollständig verschwunden war, vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat mit Ätznatron und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt,

und die ausgeschiedene Base ausgeäthert. Das erhaltene Produkt, aus Alkohol umkristallisiert, stellte das schon wiederholt erwähnte p-Tolyltetrahydrochinazolinderivat vom Schmelzp. 138° vor.

Durch entsprechende Modifizierung läßt sich eine dem Methylderivat völlig analoge Äthylthioverbindung gewinnen.

Dresden, im Januar 1906.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

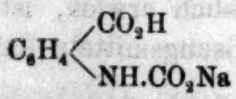
58. III. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion;[1])

von

E. Mohr.

Nachweis der Carbaminate als Zwischenprodukte bei der Hofmannschen Reaktion.

Die älteste Angabe über diesen Nachweis enthält das deutsche Reichspatent No. 127 138 (Höchster Farbwerke, 1901). Nach den Angaben dieses Patents kann man die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phtalimid so leiten, daß saures isatosaures Natrium



auskristallisiert; in der Patentschrift wird hinzugefügt: „Dieses Resultat ist insofern überraschend, als die Hofmannsche Reaktion sonst immer unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure verläuft.“ Auch Schestakows benzalhydrazincarbonsaures Natrium[2]) ist hier anzuführen, wenn auch vielleicht noch Zweifel darüber möglich sind, ob die Überführung von Harnstoff in Hydrazin ein wahres Analogon der Hofmannschen

---

[1]) Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1906.

[2]) Chemiker-Zeitung **1903**, 1009 u. 1108; Zeitschr. f. angew. Chem. **1903**, 1061; Chem. Centralbl. **1905**, I, 1227.

Reaktion ist oder aber eine ganz andere Reaktion etwa folgender Art:

$$NH_2.CO.NH_2 \longrightarrow CO\begin{cases} NH \\ \cdot \\ NH \end{cases} \longrightarrow H_2N.NH.CO_2Na.$$

Nachdem die in der vorhergehenden Mitteilung[1]) beschriebenen Versuche gezeigt hatten, unter welchen Bedingungen phenylcarbaminsaures Baryum aus wäßriger Lösung ausfällt, gelang es leicht, nachzuweisen, daß bei der Umwandlung von Benzoylchloramid in Anilin vermittels überschüssigen Alkalis Phenylcarbaminat als Zwischenprodukt auftritt. (Ausführlichere Angaben s. S. 235 ff.).

Die Frage nach den bei der Hofmannschen Reaktion auftretenden Zwischenprodukten ist jetzt also folgendermaßen zu beantworten:[2]) aus Benzoylchloramid und einem Äquivalent Alkali entsteht Phenylisocyanat (bezw. dessen Umsetzungsprodukte mit Wasser usw.: Diphenylharnstoff usw.):

$$C_6H_5.CO.NHCl + KOH \longrightarrow C_6H_5.N:CO + KCl + H_2O;$$

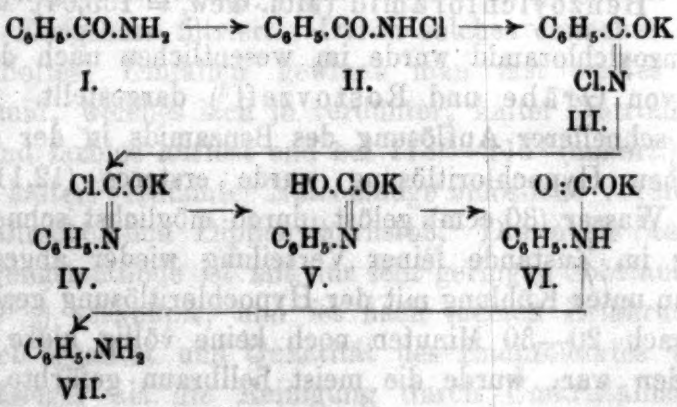
bei Anwendung von zwei oder mehr Äquivalenten Alkali entsteht jedoch nicht Isocyanat, sondern Carbaminat:

$$C_6H_5.CO.NHCl + 2KOH \longrightarrow C_6H_5.NH.CO_2K + KCl + H_2O.$$

Phenylisocyanat steht zum Phenylcarbaminat in ähnlicher Beziehung wie ein Säureanhydrid zu dem Kaliumsalz der betreffenden Säure oder wie Isatin zum isatinsauren Kalium.

Faßt man in dem bekannten Schema der Hofmannschen Reaktion:

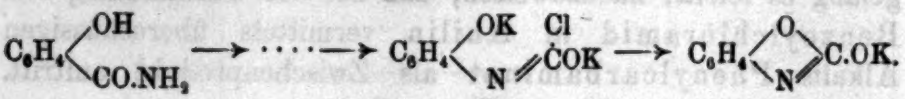
$$\begin{array}{ccccc}
C_6H_5.CO.NH_2 & \longrightarrow & C_6H_5.CO.NHCl & \longrightarrow & C_6H_5.C.OK \\
\text{I.} & & \text{II.} & & \| \\
 & & & & Cl.N \\
 & & & & \text{III.} \\
 & \swarrow & & & \\
Cl.C.OK & & HO.C.OK & & O:C.OK \\
\| & \longrightarrow & \| & \longrightarrow & | \\
C_6H_5.N & & C_6H_5.N & & C_6H_5.NH \\
\text{IV.} & & \text{V.} & & \text{VI.} \\
 & \swarrow & & & \\
C_6H_5.NH_2 & & & & \\
\text{VII.} & & & &
\end{array}$$



[1]) Dies. Journ. [2] 73, 177 (1906).

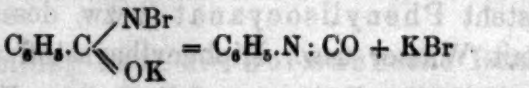
[2]) Ich sehe hier zunächst von der Diskussion solcher Reaktionen ab, bei denen Ringbildung eintreten kann; s. z. B. Ber. 35, 2748 (1902).

die Formeln V und VI als tautomere Formeln des Phenylcarbaminats auf, so ist nur noch Formel IV hypothetisch. Die Phenylisocyanatbildung bei Alkalimangel kann durch Annahme von Chlorkaliumabspaltung aus dieser hypothetischen Substanz IV erklärt werden; auf die intermediäre Bildung dieser hypothetischen Substanz deutet ferner, wie schon Gräbe und Rostovzeff[1]) hervorgehoben haben, die Bildung von Oxycarbanil aus Salicylamid:

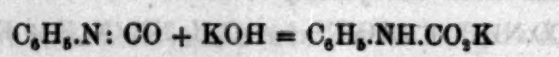


(IV.)

Die Ergebnisse der hier besprochenen Versuche sind auch für die Beurteilung der Arbeit von van Dam und Aberson[2]) von Bedeutung. Die von ihnen acceptierte Reaktionsgleichung:



stellt nur eine Phase des von ihnen untersuchten Vorganges dar. Die verhältnismäßig sehr viel schneller verlaufende zweite Phase:



vermindert die Alkalikonzentration im Verlauf des Prozesses um einen jetzt vielleicht noch nicht genau angebbaren Betrag, da die Hydrolyse des phenylcarbaminsauren Kaliums unbekannt und vielleicht beträchtlich ist.

Benzoylchloramid (Mol.-Gew. = 155,54).

Benzoylchloramid wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von Gräbe und Rostovzeff[3]) dargestellt. Zur Erzielung schnellerer Auflösung des Benzamids in der schwach alkalischen Hypochloritlösung wurde ersteres (12,11 g) in heißem Wasser (30 ccm) gelöst, durch möglichst schnelle Abkühlung im Zustande feiner Verteilung wieder abgeschieden und dann unter Kühlung mit der Hypochloritlösung geschüttelt; wenn nach 20—30 Minuten noch keine völlig klare Lösung entstanden war, wurde die meist hellbraun gefärbte Lösung

[1]) Ber. 35, 2749, 2751 (1902).
[2]) Rec. trav. chim. 19, 318 (1900); dies. Journ. [2] 73, 177 (1906).
[3]) Ber. 35, 2750 (1902).

schnell durch ein Faltenfilter filtriert. In diesem Stadium zeigt die Lösung einen schwachen Geruch, der an den des p-Dibrombenzols erinnert. Was das Ansäuern der alkalischen Benzoylchloramidlösung anlangt, so liefert die von Gräbe und Rostovzeff empfohlene Anwendung einer etwa 40prozent. Essigsäure immer gute Resultate, ganz unabhängig davon, ob man die Säure in die alkalische Lösung gießt oder umgekehrt die alkalische Lösung in die (überschüssige) Säure. Bei Anwendung etwa 8prozent. Essigsäure gab aber immer nur das Eintragen der alkalischen Lösung in die überschüssige Säure gute Resultate; beim umgekehrten Verfahren (Ansäuern der alkalischen Lösung) entstand immer das früher von mir erwähnte[1]) intensiv gefärbte Rohprodukt. Bei richtig geleiteter Operation ist das rohe Benzoylchloramid ein hellsandfarbenes Pulver, welches meist zwischen 109° und 114° schmilzt und sich in verdünnter, kalter Natronlauge nicht ganz klar mit hellbrauner Farbe löst. Die Ausbeute betrug 75—95% der theoretischen, im Mittel 80%. Das Rohprodukt wurde in der bereits beschriebenen Weise[2]) durch Auflösen in verdünnter kalter Alkalilauge, Filtrieren und Ausfällen mittels verdünnter Essigsäure gereinigt. Da es bei diesen Manipulationen auf schnelles Arbeiten und gute Kühlung ankommt, wurde die überschüssige, verdünnte Essigsäure in einer Saugflasche bis zur beginnenden Eisabscheidung abgekühlt; dann wurde, während die Flasche noch im Eis stand, mittels der Pumpe die frisch bereitete, kalte Benzoylchloramidlösung durch einen Büchnerschen Trichter in die Essigsäure filtriert. Durch solches einfaches (eventuell wiederholtes) Umfällen gewinnt man fast weißes Benzoylchloramid, welches sich in verdünter, kalter Natronlauge fast klar und farblos auflöst und bei 113°—115° (unkorr.) schmilzt. Die in kalter, verdünnter Natronlauge unlösliche Verunreinigung ist wahrscheinlich Diphenylharnstoff. Die oben beschriebene Reinigungsmethode ist mit nur sehr geringen Substanzverlusten (5—10%) verknüpft, und ist nach meinen Erfahrungen hinsichtlich Qualität und Quantität des Endproduktes wesentlich zuverlässiger als die Reinigung durch Umkristallisieren aus

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 298 (1905).
[2]) Daselbst [2] 72, 298 (1905).

Wasser oder einem Gemisch von Ligroïn und Benzol. Auch kann man beim Umfällen aus alkalischer Lösung wesentlich größere Substanzmengen (bis zu 30 g) auf einmal in Arbeit nehmen, als bei anderen Reinigungsmethoden.

Meine früheren Mißerfolge[1]) bei der jodometrischen Titration des Benzoylchoramids hatten ihren Grund zweifellos darin, daß ich damals bestrebt war, in möglichst schwach saurer, d. h. in möglichst genau neutraler Lösung zu titrieren. Die Resultate zeigten jedoch untereinander sofort eine nahezu befriedigende Übereinstimmung, als in deutlich saurer Lösung titriert wurde, genau wie es Hoogewerf und van Dorp[2]) vorschreiben. Etwa 0,20—0,23 g fein pulverisiertes Benzoylchloramid wurde mit 20 ccm eiskalter 0,1-normaler Natronlauge übergossen und durch Umschütteln in Lösung gebracht; kleine Substanzklümpchen wurden mit dem Glasstab zerdrückt. In die immer etwas bränlich gefärbte und sehr schwach getrübte eiskalte Lösung wurde eine passend bemessene Quantität angesäuerter Jodkaliumlösung eingetragen; die Menge des in Freiheit gesetzten Jods wurde mit einer Thiosulfatlösung von bekannter Konzentration titriert (Indikator: Stärkekleister). Die Flüssigkeit war nach beendigter Titration etwa 0,15-fach normal sauer.

1. 0,2099 g Substanz verbrauchten 26,20 ccm 0,09964-fach normale Thiosulfatlösung.
2. 0,2259 g Substanz verbrauchten 28,13 ccm 0,09964-fach normale Thiosulfatlösung.
3. 0,2296 g Substanz verbrauchten 28,58 ccm 0,09964-fach normale Thiosulfatlösung.
4. 0,2140 g Substanz verbrauchten 26,59 ccm 0,09964-fach normale Thiosulfatlösung.

Drückt man die verbrauchten Thiosulfatquantitäten aus in Prozenten derjenigen Mengen, welche hätten verbraucht werden müssen, wenn die angewandte Substanz reines Benzoylchloramid gewesen wäre, so erhält man folgende Werte:

1. 96,73 %; 2. 96,50 %; 3. 96,46 %; 4. 96,29 %;
Mittelwert: 96,50%

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 300 (1905).
[2]) Rec. trav. chim. 6, 379 (1887); 8, 179 (1889).

Die Extreme weichen also vom Mittelwert um weniger als 2,5 Promille ab; Übereinstimmung also fast befriedigend. Das zu diesen Titrationen verwendete Material war durch einmaliges Umfällen gereinigt. Zu den folgenden Titrationen wurde rohes, nicht umgefälltes Benzoylchloramid verwendet.

1. 0,2042 g Substanz verbrauchten 25,99 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.
2. 0,2121 g Substanz verbrauchten 26,88 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.
3. 0,3088 g Substanz verbrauchten 39,12 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.
4. 0,2113 g Substanz verbrauchten 26,82 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.
5. 0,2201 g Substanz verbrauchten 27,98 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.
6. 0,2071 g Substanz verbrauchten 26,26 ccm 0,099643-fach normale Thiosulfatlösung.

Das entspricht unter Benutzung derselben Bezeichnungsweise wie oben:

1. 98,63 %; 2. 98,21 %; 3. 98,17 %; 4. 98,36 %;
5. 98,51 %; 6. 98,26 % der „theoretischen" Thiosulfatmenge.

Mittelwert: 98,36 %.

Die Übereinstimmung der Einzelergebnisse ist hier etwas schlechter, als bei der oben mitgeteilten Analysenreihe; die größte Abweichung vom Mittelwert beträgt 2,8 Promille. Bei dieser Versuchsreihe wurde gelegentlich beobachtet, daß die gerade bis zum Verschwinden der Blaufärbung titrierte Lösung sich nachträglich sehr langsam wieder bläute und zwar im Laufe eines Tages so stark, daß zur vollkommenen Entfärbung 4—5 Tropfen der Thiosulfatlösung zugesetzt werden mußten. Ein Parallelversuch mit einer Vergleichslösung, die nur Stärkekleister und angesäuerte Jodkaliumlösung in gleicher Konzentration enthielt, zeigte, daß diese Nachbläuung offenbar nur zum Teil durch Luftsauerstoff bewirkt wurde. Diese Nachbläuung wurde bei der Titration ignoriert. Bei den Versuchen 1—4 und 6 wurde die Auflösung des Benzoylchloramids in der eiskalten Natronlauge und der Zusatz der angesäuerten Jodkaliumlösung nach Möglichkeit beschleunigt; beim 6. Versuch z. B. wurde mit der Titration begonnen, 10 Minuten nachdem das Benzoylchloramid mit der Natronlauge übergossen worden war. Durch diese möglichst schnelle Arbeitsweise sollte eventuell

eintretende Umwandlung des Benzoylchloramids in Anilin oder Diphenylharnstoff (Hofmannsche Reaktion) nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Wenn unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen diese Umwandlung mit beträchtlicher Geschwindigkeit sich abspielte, hätte bei der 5. Titration wesentlich weniger Thiosulfat verbraucht werden müssen, als bei den anderen Versuchen; denn beim 5. Versuch wurde absichtlich die eiskalte, alkalische Benzoylchloramidlösung 113 Minuten in Eis gestellt, bevor die angesäuerte Jodkaliumlösung zugesetzt, und die Titration begonnen wurde. Da das Ergebnis dieses Versuchs mit dem der anderen hinreichend harmoniert, darf man annehmen, daß unter den oben angegebenen Bedingungen Benzoylchloramid bei 0° sich nur sehr langsam in alkalischer Lösung umwandelt. Die Hofmannsche Reaktion ist also wohl sicher nicht die Ursache der Erscheinung, daß bei den Titrationen merklich weniger als 100% der theoretischen Thiosulfatmenge verbraucht wurde.

Der Chlorgehalt derselben Benzoylchloramidprobe, die zu den letzten (6) Titrationen verwendet worden war, wurde zu Vergleichszwecken auch noch auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt.

Das früher bereits beschriebene Verfahren[1]) wurde in einem Punkte noch etwas bequemer gestaltet: zwecks Befreiung der Salpetersäure von salpetriger Säure wurde die Säure zunächst bis zur Entfärbung gekocht und dann noch mit einer kleinen Quantität Harnstoff versetzt.

1. 0,2986 g Substanz gaben 0,2705 g AgCl.
2. 0,3036 g Substanz gaben 0,2739 g AgCl.

Diese Chlorsilbermengen sind 98,27% bezw. 97,86% der theoretischen. Der Mittelwert 98,07% ist nun rund 3,0 Promille kleiner, als der Mittelwert der oben besprochenen 6 Titrationen. Die Übereinstimmung der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Resultate ist mit Rücksicht auf die immerhin komplizierte Behandlung des Chlorsilbers als genügend zu bezeichnen. Unter Benutzung der sonst üblichen Ausdrucksweise lautet das Ergebnis der Chlorbestimmungen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 299 (1905).

	Berechnet für C_7H_6ONCl:	Gefunden: 1.	2.
Cl	22,79	22,40	22,31 %

Eine andere Probe rohen (nicht umgefällten) Benzoylchloramids ergab mittels derselben Methode folgende Resultate:

1. 0,3228 g Substanz gaben 0,2912 g AgCl.
2. 0,3681 g Substanz gaben 0,3328 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	22,79	1. 22,31; 2. 22,35 %.

Die hier gefundenen Chlorsilbermengen sind 97,86% und 98,07% der theoretischen.

Diese Analysen zeigen, daß das hier untersuchte Benzoylchloramid für den vorliegenden Zweck zwar rein genug, aber doch noch nicht ganz rein ist; die Verunreinigungen sind, wie ich vermute, hauptsächlich Wasser, Diphenylharnstoff und vielleicht Benzamid. Benzoylchloramid hält sich im Exsiccator über Kali monatelang unverändert.

Der Verlauf der Hofmannschen Reaktion kann beim Benzoylchloramid sehr leicht in der Weise verfolgt werden, daß man ein Molekül Benzoylchloramid in etwas mehr als 2 Molekülen verdünnter Alkalilauge auflöst und der auf passende Temperatur erwärmten Lösung von Zeit zu Zeit Proben entnimmt, die entweder in angesäuerte Jodkaliumlösung oder in Chlorkalklösung eingetragen werden. Noch unverändertes Benzoylchloramidnatrium verrät sich durch Jodabscheidung, Anilin durch die bekannte Violettfärbung, welche unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen durch gleichzeitig anwesendes Benzoylchloramid und Alkali nicht nachweislich beeinflußt wird.

Beispiel: 5,0 M.-M. Benzoylchloramid (0,78 g) wurde in 6,0 ccm 1,926-fach normaler Kalilauge gelöst (2,31 Mol. KOH auf 1 Mol. Benzoylchloramid). Die Kalilauge war vorher im Thermostaten auf 35° erwärmt worden; die Lösung wurde sofort in den auf 35° eingestellten Thermostaten gebracht. Es wurde konstatiert: (Tab. s. S. 236).

Ganz ähnlich ist der Reaktionsverlauf bei Anwendung von Barytwasser. 1,25 g Benzoylchloramid (8,04 M-M.) wurde in 50,0 ccm 0,3452-fach normalem Barytwasser von 35° ge-

n-Minuten nach Beginn des Versuchs	Jodreaktion	Anilinreaktion
$n = 5$	stark	negativ
10	„	„
20	deutliche Abnahme	schwache Reaktion
30	weitere Abnahme	„ „
40	„ „	schwache Zunahme der Anilinreaktion

löst[1]) (d. i. 2,15 Äquivalente Baryt auf 1 Mol. Benzoylchloramid), die Lösung zur Entfernung einer geringen Menge eines rotbraunen Niederschlages filtriert und sofort wieder in den Thermostaten gestellt. 15 Minuten nach Beginn des Versuchs zeigte die Jodreaktion bereits eine bemerkbare Abschwächung; die violette Anilinreaktion begann eben gerade bemerkbar (äußerst schwach) sich zu zeigen. In den folgenden 2 bis 3 Minuten begann phenylcarbaminsaures Baryum in Form eines fast weißen, ziemlich schweren, feinkörnigen Pulvers auszukristallisieren, während gleichzeitig die Anilinreaktion etwas kräftiger wurde. Die Lösung war also in dem Stadium, wo die doch so äußerst empfindliche Chlorkalkreaktion erst minimale Anilinmengen anzeigte, bereits gesättigt bezw. übersättigt an phenylcarbaminsaurem Baryum. Nach den oben mitgeteilten Versuchen über die Löslichkeit dieses Salzes darf man die in diesem Stadium in der Lösung enthaltene Carbaminatmenge auf mindestens 0,5—1,0 g schätzen. Dieser einfache Versuch zeigt also deutlich, daß bei dieser Reaktion Benzoylchloramid, Phenylcarbaminat und Anilin zeitlich aufeinanderfolgen. Es ist wohl unnötig hinzuzufügen, daß bei längerem Verweilen der Suspension im Thermostaten die Jodreaktion abnimmt und die Anilinreaktion schnell an Stärke zunimmt, während sich gleichzeitig das Phenylcarbaminat allmählich in Carbonat umwandelt. Das auf diesem Wege aus Benzoylchloramid darstellbare phenylcarbaminsaure Baryum stimmt in seinem Verhalten vollkommen mit dem aus Phenylisocyanat bereiteten Salze[2]) überein. Das geruchlose, trockene Salz gibt beim Schütteln mit Wasser eine Lösung oder vielmehr eine Suspension, die bereits un-

[1]) Bei diesen und ähnlichen Konzentrationen kristallierte niemals Benzoylchloramidbaryum aus; dieses Salz scheint also ziemlich löslich zu sein.

[2]) Dies. Journ. [2] 73, 182 (1906).

mittelbar nach der Bereitung starke Anilinreaktion mit Chlorkalk gibt. Das Salz braust beim Übergießen mit Säuren wie ein Carbonat auf, die saure Lösung enthält Anilin. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet das Salz kein Jod aus, wodurch bewiesen wird, daß das Salz frei von Benzoylchloramidbaryum oder ähnlichen Subtanzen ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz schnell in Anilin, Baryumcarbonat und Kohlendioxyd. Erhitzt man das trockene Salz auf dem Platinspatel, so brennt es einige Zeit mit rußender Flamme und hinterläßt hierbei einem weißen Rückstand ($BaCO_3$). Das aus Benzoylchloramid bereitete phenylcarbaminsaure Baryum ist häufig durch Verunreinigungen, die wahrscheinlich aus dem Benzoylchloramid stammen, sehr schwach rötlich oder bräunlich gefärbt. Die Menge des dem Phenylcarbaminat beigemengten Baryumcarbonats war, wie die unten mitgeteilten Analysen erkennen lassen, immer beträchtlich größer, als bei den aus Isocyanat bereiteten Salzproben. Inwieweit man Quantität und Qualität des auskristallisierenden Salzes durch Variation der Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration usw.) zu verbessern vermag, habe ich nicht ausprobiert; ich habe bei allen Versuchen immer die oben angegebenen Reaktionsbedingungen eingehalten. Das ausgeschiedene Phenylcarbaminat wurde 20 Minuten nach der Auflösung des Benzoylchloramids abfiltriert. Die Ausbeute an trockenem Carbaminat betrug meist 0,50—0,75 g aus 1,00 g Benzoylchloramid, d. i. unter Berücksichtigung der unten mitgeteilten Analysenergebnisse etwa 30—45% der theoretischen Ausbeute.

Die Analysen wurden bei diesem Salz genau so ausgeführt, wie bei dem aus Phenylisocyanat bereiteten.[1])

1. 0,3654 g Substanz gaben 0,1898 g $BaCO_3$.[2])
2. 0,5063 g Substanz gaben zunächst mit Wasser 0,0465 g CO_2, dann mit Salzsäure 0,0592 g CO_2 und 0,3110 g $BaSO_4$.
3. 0,4000 g Substanz gaben 0,4987 g CO_2 und 0,1088 g H_2O.
4. 0,2040 g Substanz gaben 10,42 ccm N bei 16,4° und 751,7 mm.

Das Material für diese Analysen war einer und derselben Substanzprobe entnommen. Die gefundenen Werte stimmen angenähert auf ein

[1]) Dies. Journ. [2] **73**, 185 (1906).

[2]) Beim Eindampfen mit Wasser blieb im Platintiegel außer Baryumcarbonat eine geringe Menge einer dunkel gefärbten organischen Substanz zurück, die beim gelinden Glühen schnell verschwand.

Gemisch, welches sich zusammensetzt aus 13,7 % Baryumcarbonat und 86,3 % kristallwasserhaltigem phenylcarbaminsaurem Baryum. [1]) Es scheint, daß auch das auf diesem Wege dargestellte Phenylcarbaminat etwas Diphenylharnstoff enthält. Infolge eines Versehens wurde die sicher nur geringe Menge desselben nicht bestimmt und konnte also auch nicht in Rechnung gestellt werden. Vielleicht sind aus diesem Grunde die Differenzen zwischen Rechnung und Analysenergebnis etwas größer als in anderen ähnlichen Fällen.

		Berechnet:	Gefunden:	
	Ba	36,15	1. 36,16	2. 36,15 %
1. Mol.	CO_2	8,52	9,18	— „
2. Mol.	CO_2	11,57	11,69	— „
	C	33,37	34,00	— „
	H	3,12	3,04	— „
	N	5,44	5,85	— „.

0,3765 g derselben Substanzprobe wurden im Platintiegel im Toluolbad 6 Stunden lang auf 100°—110° erwärmt; Gewicht des (weißen) Rückstandes 0,2057 g [entsprechend 38,03 % Ba]; Gewicht des Rückstandes nach gelindem Glühen 0,1961 g, entsprechend 36,26 % Ba.

Baryumbestimmungen zweier anderer, ebenso dargestellter Phenylcarbaminatproben:

1. 0,4964 g Substanz gaben 0,2457 g $BaCO_3$, entspr. 34,45 % Ba.
   0,5252 g Substanz gaben 0,2604 g $BaCO_3$, entspr. 34,51 % Ba.
   0,4639 g Substanz gaben 0,2296 g $BaCO_3$, entspr. 34,45 % Ba.
2. 0,3734 g Substanz gaben 0,1908 g $BaCO_3$, entspr. 35,57 % Ba.

Die erste Substanzprobe wird demnach 9,4% Baryumcarbonat enthalten haben, die zweite 12,2%. Man erhält also bei dieser Darstellungsmethode Proben von recht stark wechselnder Zusammensetzung.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der außerordentlich gewissenhaften und geschickten Unterstützung des Herrn Dr. E. Friederich; ich spreche ihm auch hier nochmals meinen besten Dank aus.

---

[1]) $(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba + 2H_2O$.

Über Thiocarbonate;

von

B. Holmberg.

Um Thiocarbonate darzustellen, kann man an Alkalihydroxyden, Alkoholaten, Sulfiden, Sulfhydraten oder Mercaptiden Kohlensäure, Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff anlagern. Von diesen Reaktionen sind die Einwirkungen von den erwähnten Säureanhydriden auf Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung schon lange hinreichend untersucht: Kohlensäure gibt Kaliumäthylcarbonat[1]), Kohlenoxysulfid Benders Salz[2]) und Schwefelkohlenstoff Xanthogenat (Zeise u. a.). Dagegen sind die Sulfide, Sulfhydrate und Mercaptide entweder nicht in dieser Beziehung untersucht, oder die beschriebenen Reaktionen sind so eigentümlich, daß mir eine Revision nötig schien. Dabei habe ich die Einwirkungen von Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfhydrat und Kaliumäthylmercaptid in alkoholischer Lösung untersucht. Da bei dem Sulfhydrat stets Schwefelwasserstoff frei gemacht wurde, habe ich es für unnötig gehalten, auch das Verhalten des Sulfids zu untersuchen. Es ist indessen nicht unmöglich, daß das Mercaptid sich anders in Wasserlösung verhalten kann als in Alkohollösung, wo es als Alkoholat reagiert. Ich habe deshalb die Einwirkung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff auch auf wässeriges Mercaptid versucht.

Auf einige andere Reaktionen, die auch zu Thiocarbonaten führen, nämlich Zersetzungen von anderen Derivaten der Kohlensäure, hoffe ich bald zurückkommen zu können. Für diese Reaktionen beabsichtige ich die Estersäuren von Glykolsäure mit Thiokohlensäuren[3]) zu verwenden, aber die Untersuchung dieser Säuren habe ich noch nicht völlig abgeschlossen.

---

[1]) Dumas u. Peligot, Ann. Chem. 35, 284.
[2]) Bender, Ann. Chem. 148, 137.
[3]) Holmberg, dies. Journ. [2] 71, 264.

1. Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumsulfhydrat.

23 g (= $^4/_{10}$ Mol.) Kaliumhydroxyd wurden in 130 g absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Durch diese Lösung wurde sodann Kohlensäure in langsamem Strom geleitet. Allmählich wurde eine kristallinische Substanz in dünnen, weißen, seideglänzenden Blättchen abgeschieden, und zu gleicher Zeit wurde Schwefelwasserstoff freigemacht. Als der Inhalt des Kölbchens zu einem dicken Brei von ausgeschiedenem Salz erstarrt war, wurde das Salz abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen, wonach Kohlensäure wieder durch das Filtrat geleitet wurde usw. bis keine Substanz mehr auskristallisierte. Es wurden so 35 g (die Mutterlauge wurde nicht weiter verarbeitet) von einem Salz erhalten, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslich war. Es war nicht zerfließlich, sondern wurde im Gegenteil beim Liegen an der Luft leichter. Wie die Analysen zeigen, ist die Substanz eine Mischung von Kaliumäthylcarbonat und Kaliumbicarbonat, möglicherweise auch mit etwas Kaliumcarbonat gemengt. Dies erklärt die Gewichtsabnahme an der Luft, wobei natürlich das Äthylcarbonat durch das Wasser der Luft in Bicarbonat umgewandelt wird.

0,2894 g Substanz gaben 0,2187 g K_2SO_4.

	Berechnet für		Gefunden:
	$KOCOOC_2H_5$:	KOCOOH:	
K	30,54	39,11	33,94 %.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit übermangansaurem Kali in Wasserbadhitze oxydiert. Nach Lösen des Mangansuperoxyds in Chlorwasserstoffsäure wurde Chlorbaryum zugesetzt, aber ohne Niederschlag hervorzurufen.

Wie leicht das Kaliumäthylcarbonat durch Wasser zersetzt wird, geht aus folgendem Versuch hervor. Es wurde versucht, das Salz aus 95% Alkohol umzukristallisieren. Beim Verdunsten des Alkohols im Vakuum wurde eine weiße, feinkörnige Substanz erhalten, die sich indessen als reines Bicarbonat erwies.

0,2207 g Substanz gaben 0,1920 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	39,11	39,07 %.

2. Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliumäthylmercaptid.

9 g Kaliumhydroxyd wurden in absolutem Alkohol, 45 g, gelöst und mit 10 g Äthylmercaptan versetzt. Nach dem Erkalten wurde Kohlensäure in langsamem Strom durchgeleitet, wobei eine kristallinische Substanz erhalten wurde. Das Mercaptan wurde frei und entwich teils mit überschüssiger, nicht absorbierter Kohlensäure, teils bei Absaugen des Salzes und war schließlich auch zum Teil im Filtrat enthalten. Es wurden zusammen 17 g Salz erhalten. Im letzten Filtrat wurde mit Äther gefällt, wobei nur eine unbeträchtliche Fällung entstand.

Das so erhaltene Salz stimmte beinahe völlig mit dem im vorigen Versuche erhaltenen überein. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurde nur Kohlensäure entwickelt. Nur enthält es bedeutend weniger Äthylcarbonat oder mehr neutrales Carbonat.

0,4406 g Substanz gaben 0,3676 g K_2SO_4.

	Berechnet für $KOCOOC_2H_5$:	Berechnet für KOCOOH:	Gefunden:
K	30,54	39,11	37,47 %

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst uud mit Chlorbaryum versetzt, wobei jedoch kein Niederschlag erhalten wurde.

Bei dieser Reaktion wird also das Mercaptan frei und ein Gemisch von schwefelfreien Carbonaten entsteht. Die alte Angabe von Chancel[1]), daß hierbei das Salz $KSCOOC_2H_5$ entstehe, wird also hiermit berichtigt.

3. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Kaliumsulfhydrat.

23 g Kaliumhydroxyd wurden in 120 g absolutem Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Kohlenoxysulfid, nach Klasons Methode dargestellt[2]) und mit Kalilauge (1 Teil KOH + 2 Teile H_2O) und konzentrierter Schwefelsäure ge-

[1]) J. B. der Chem. 1851, S. 513.
[2]) Klason, dies. Journ. [2] 35, 69.

waschen, wurde in langsamem Strom durchgeleitet. Unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff kristallisierte eine farblose Substanz in dünnen Nadeln aus. Bisweilen wurde das abgeschiedene Salz abgesaugt und im Filtrat Kohlenoxysulfid wieder eingeleitet, bis kein Salz mehr gefällt wurde. Das letzte Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein geringfügiger, unreiner Rest erhalten wurde. Zusammen wurden 40 g Salz erhalten. Das Salz gab mit Kupfersulfat den für Benders Salz charakteristischen, weißen Niederschlag und entwickelte mit Salzsäure Kohlenoxysulfid.

I. 0,5055 g des Rohproduktes gaben 0,3203 g K_2SO_4.
Die Substanz wurde danach aus Alkohol umkristallisiert.

II. 0,2948 g Salz gaben 0,1782 g K_2SO_4.

III. 0,1101 g Substanz gaben bei Verbrennung nach Klason 0,1790 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
K	27,15	28,45	27,15	— %
S	22,23	—	—	22,32 „ .

Der Schwefelwasserstoff wird also freigemacht und dasselbe Salz entsteht, wie das aus Kohlenoxysulfid und Kaliumalkoholat.

4. Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf Kaliumäthylmercaptid.

18 g Kaliumhydroxyd wurden in 76 g absolutem Alkohol gelöst und 20 g Äthylmercaptan wurden zugefügt, wonach Kohlenoxysulfid, in derselben Weise wie im vorigen Versuche dargestellt und gereinigt, durchgeleitet wurde. Die Reaktion stimmte völlig mit den im Versuche 2 und 3 beschriebenen überein. Das Mercaptan wurde frei und Kaliumäthylthiocarbonat, Benders Salz, kristallisierte aus. Ausbeute 33 g. Das Salz glich völlig dem im vorigen Versuch enthaltenen.

I. 0,3636 g des Rohproduktes gaben 0,2249 g K_2SO_4.
Die Substanz wurde darauf aus Alkohol umkristallisiert.

II. 0,2098 g Substanz gaben 0,1267 g K_2SO_4.

III. 0,1235 g Substanz gaben bei Verbrennung nach Klason 0,1993 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
K	27,15	27,78	27,12	— %
S	22,23	—	—	22,16 „ .

Die Reaktion ist am einfachsten so zu deuten, daß man wegen „Alkohololyse“ auch etwas Kaliumalkoholat in der Lösung hat. Beim Einleiten von Kohlenoxysulfid geht die Addition dieses zum Alkoholat mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich, so daß fast ausschließlich das Monothiosalz entsteht. In wässeriger Lösung von Mercaptid hat man natürlich Hydrolyse, aber es wäre doch denkbar, daß die Zersetzung des Kohlenoxysulfids durch das Alkali hinreichend langsam vor sich. ginge, um die Anlagerung jener Substanz an das Mercaptid zu erlauben. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie der folgende Versuch zeigt.

10 g Äthylmercaptan wurden in 50 g Wasser und 10 g Kaliumhydroxyd gelöst. Mit Kalilauge gewaschenes Kohlenoxysulfid wurde langsam während vier Stunden durchgeleitet. Das Mercaptan wurde frei und entwich zum Teil mit unabsorbiertem Gas, teils wurde es abgeschieden und in der Lösung emulgiert. Danach wurde ein Teil der Lösung mit Alkohol versetzt, wobei ein Salz in dünnen, glänzenden Blättchen abgeschieden wurde. Dieses Salz, das an der Luft beständig war, erwies sich als reines Bicarbonat.

0,4027 g Substanz gaben 0,3527 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	39,11	39,33 %.

Ein anderer Teil der Lösung wurde in den Exsikkator gestellt, wo allmählich reines Bicarbonat auskristallisierte.

Nach dem Abrauchen des im ersten wie im zweiten Fall erhaltenen Salzes mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade war keine Schwefelsäure im Rückstand nachzuweisen. Mit Chlorwasserstoffsäure wurde nur Kohlensäure entwickelt.

5. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumsulfhydrat.

Über diese Reaktion hat sich eine kleine Diskussion zwischen Dr. Biilmann in Kopenhagen und mir entsponnen.

Aus Gründen, die in einer früheren Abhandlung[1]) angeführt worden sind, war ich der Meinung, daß hierbei Schwefelwasserstofffrei wird, während Kaliumtrithiocarbonat entsteht und sich als großkristallinische, orangerote Fällung ausscheidet. In der Mutterlauge ist neben Kaliumtrithiocarbonat auch etwas Kaliumxanthogenat enthalten. Ich hatte schon begonnen, das so erhaltene Salz wegen seiner Reinheit als Ausgangsmaterial für Darstellung anderer Trithiocarbonate zu verwenden, als Herr Biilmann[2]) dieselbe Reaktion beschrieb. Aber wegen der Analyse, die er mit dem in besonderer Weise getrockneten Salz ausgeführt hatte, gab er dem Salz die Formel $K_6C_3O_2S_8H_2$. Ohne großen Wert auf seine Ziffern zu legen, da ich aus eigener Erfahrung wußte, wie außerordentlich empfindlich gegen Wasser und Luft die Trithiocarbonate sind, begnügte ich mich damit zu zeigen, daß man ohne Schwierigkeit ein Präparat darstellen kann, das einen bedeutend größeren Schwefelgehalt hat, als was Biilmanns Formel fordert. Indessen wurde Herr Biilmann nicht hiervon überzeugt, denn in einer späteren Abhandlung[3]) zeigt er, daß das Verhältnis S:K nach meinen Analysen 1,398 und 1,414 ist, während das Kaliumtrithiocarbonat 1,5 und Biilmanns Salz 1,33 fordern. Das heißt, meine Analysen sind gleich verwendbar, um die eine wie die andere Formel zu stützen. Indessen wollte ich mit den Analysen hauptsächlich zeigen, daß das Salz nicht nach Biilmanns Formel zusammengesetzt ist. Den Beweis, daß es Kaliumtrithiocarbonat ist, sah ich in den qualitativen Reaktionen, von denen ich freilich nur eine angeführt habe, nämlich die Umsetzung mit chloressigsaurem Salze. In der Tat hatte ich auch alle die von Berzelius beschriebenen Reaktionen des Trithiocarbonats bei diesem Salz wiedergefunden, aber es als unnötig angesehen, etwas davon zu sagen. Um jedoch der Diskussion ein Ende zu machen, werde ich hier die Umwandlung des Salzes in Baryumtrithiocarbonat beschreiben. Möglicherweise wird Herr Biilmann auch hierdurch nicht überzeugt; da ich indessen die

---

[1]) Holmberg, dies. Journ. [2] 71, 294.

[2]) Biilmann, Studier over organiske Svovlforbindelser. Kopenhagen 1904. S. 31—37.

[3]) Biilmann, Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. 1905. S. 233.

Sache als völlig abgeschlossen ansehe, werde ich nicht mehr hierauf zurückkommen, sondern in der Folge ohne Bedenken das Salz für die Darstellung anderer Trithiocarbonate verwenden.

Das Kaliumsalz wurde in gewöhnlicher Weise durch Zusatz von mit etwas absolutem Alkohol verdünntem Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol dargestellt. Als die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das ausgefallene Salz abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und danach unmittelbar in Wasser gelöst. Von dieser Wasserlösung wurden 1,4151 g abgewogen und mit Schwefelsäure abgeraucht, wobei 0,1694 g K_2SO_4 erhalten wurden, 12,8 % K_2CS_3 entsprechend. Zu 50 g dieser Lösung (= 6,4 g K_2CS_3) wurde eine Lösung von 8,4 g $BaCl_2 + 2CH_2O$ in 30 g Wasser gesetzt. Dabei wurde eine intensiv gelbe, kristallinische Substanz niedergeschlagen. Sie wurde abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 5,3 g. Berechnet 8,4 g. Die Differenz entspricht natürlich der Löslichkeit des Salzes im verwendeten Wasser. Wie die Analysen zeigen, ist das erhaltene Salz reines Baryumtrithiocarbonat Wäre das zuerst erhaltene Salz nach Biilmanns Formel zusammengesetzt gewesen, sollte man natürlich entweder das Salz $Ba_2C_2O_2S_3H_2$ oder ein Gemisch von Baryumtrithiocarbonat, Baryumcarbonat und möglicherweise auch anderen Zersetzungsprodukten erhalten.

I. 0,3778 g Salz, 4 Stunden lang bei 100° getrocknet, gaben 0,3590 g $BaSO_4$.

II. 0,2060 g Salz, im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet, wurden nach Klason verbrannt. Die Asche im Schiff wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt. Nicht gelöste Asche wurde abfiltriert und gewogen: 0,1942 g. Das Filtrat enthielt kein Baryum, wohl aber eine Spur Schwefelsäure, weshalb es mit der Hauptportion zusammengenommen wurde. Diese gab 0,3857 g $BaSO_4$. Das Salz enthielt also Baryum, entsprechend 0,1942 g $BaSO_4$ und Schwefel, entsprechend 0,1942 + 0,3857 = 0,5799 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Ba	55,96	55,93	55,49 %
S	39,16	—	38,65 „.

Von den Trithiocarbonaten der leichten Metalle ist Baryumtrithiocarbonat das beständigste und am leichtesten zu handhaben. An trockener Luft und in destilliertem, am besten ausgekochtem Wasser hält es sich lange unverändert, aber in feuchter Luft wird es schnell zersetzt unter Bildung von farblosen Produkten, aus Carbonat und Hyposulfit, möglicherweise auch Sulfit und anderen Salzen bestehend.

In Wasser ist es schwer löslich. Ein Präparat, das durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt worden war, wurde mit Wasser bei 0° geschüttelt. 17,889 g Lösung gaben 0,1820 g $BaSO_4$, einer Löslichkeit von 1,08:100 entsprechend. Die Einwirkung der Temperatur auf die Löslichkeit scheint sehr unbedeutend zu sein, denn eine in Wasserbadhitze gesättigte Lösung schied bei Erkalten auf etwa 17° nur sehr winzige Menge Salz ab.

In diesem Zusammenhang kann ich erwähnen, daß die Calcium- und Strontiumsalze sehr leicht löslich sind. Wenn also Biilmann sagt[1]): „Das Salz ist auch nicht ein Gemisch von dem Kalisalze der Kohlensäure mit dem der Trithiokohlensäure oder in diese in Wasserlösung gespalten, denn die Wasserlösung gibt weder Niederschlag mit Chlorcalcium noch mit Chlorbaryum (Saltet er heller ikke en blandning of Kulsyrens og Trithiokulsyrens Kalisalte og end ikke spaltet til disse i vandig Oplösning, thi denne giver hverken Bundfald med Klorkalcium eller med Klorbaryum"), so bedeutet dies nur, daß Biilmann bei seinem Versuch mit Chlorbaryum eine ziemlich verdünnte Lösung gehabt hat. Merkwürdigerweise hat er keine Reaktionen mit Schwermetallsalzen versucht. Blei, Zink und Quecksilber z. B. geben sehr charakteristische Niederschläge mit Trithiocarbonaten, ebensowie mit diesem Salz.

6. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Kaliumäthylmercaptid.

Was mich veranlaßte, diese Reaktion von neuem zu untersuchen, war die Angabe von Chancel[2]), daß das Kaliumsalz der Äthyltrithiokohlensäure farblos ist. Alle anderen Trithiokohlensäurederivate sind nämlich intensiv gelb, und gelb sind auch das Natriumsalz dieser Säure und die Salze der Isobutyltrithiokohlensäure.[3])

10 g Äthylmercaptan wurden zu einer Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol gesetzt und danach 12,5 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Hierbei wurde eine nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung wahrgenommen, aber ein

[1]) Biilmann, Studier, S. 37.
[2]) Chancel, J. B. der Chem. 1851, S. 518.
[3]) Mylius, Ber. 6, 312.

festes Salz schied sich nicht ab. Die Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum eingedunstet, wobei das Salz als intensiv gelbe, dicke Nadeln oder Prismen auskristallisierte. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfließlich. Ausbeute 26 g. Berechnet 28 g. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wird die entsprechende Äthyltrithiokohlensäure als ein rotes, schweres, sehr übelriechendes Öl gefällt.

0,2845 g Salz, einige Stunden lang im Exsikkator getrocknet, gaben 0,1403 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	22,21	22,15 %.

Das Salz gibt mit Salzen von Schwermetallen mehr oder minder gefärbte Niederschläge, z. B. gelb mit Bleiacetat, braunrot mit Kupfersulfat usw., die von Mineralsäuren in verschiedener Weise zersetzt werden. An der Luft wird das Salz gleich anderen Trithiocarbonaten angegriffen. Ein Präparat, das im Exsikkator über Schwefelsäure einige Tage gelegen hatte, enthielt nur 53,03 % Schwefel, berechnet 54,55 %. Läßt man Kristalle des Salzes an der Luft liegen, so zerfallen sie rasch in ein blaßgelbes Pulver. Möglicherweise ist es die blasse Farbe dieses Pulvers, die Chancel veranlaßte, das Salz als weiß zu beschreiben.

Die einfachsten Gleichungen der beschriebenen Reaktionen sind also:

1. $KSH + CO_2 + C_2H_5OH = KOCOOC_2H_5 + H_2S$;
   $KSH + CO_2 + H_2O = KOCOOH + H_2S$.
2. $KSC_2H_5 + CO_2 + C_2H_5OH = KOCOOC_2H_5 + C_2H_5SH$;
   $KSC_2H_5 + CO_2 + H_2O = KOCOOH + C_2H_5SH$.
3. $KSH + COS + C_2H_5OH = KSCOOC_2H_5 + H_2S$.
4. $KSC_2H_5 + COS + C_2H_5OH = KSCOOC_2H_5 + C_2H_5SH$;
   und $KSC_2H_5 + COS + 2H_2O = KOCOOH + C_2H_5SH + H_2S$.
5. $2KSH + CS_2 = K_2CS_3 + H_2S$.
6. $KSC_2H_5 + CS_2 = KSCSSC_2H_5$.

Die beiden letzten Reaktionen spielen sich in derselben Weise in Wasserlösung ab.

Berichtigung.

In meiner früheren Abhandlung, dies. Journ. [2] 71, steht Seite 286: „Als Zersetzungsprodukte erhält man Thioglykolsäure und Schwefelharnstoff.“ Statt Schwefelharnstoff sollte Rhodanammonium stehen.

Lund, Universitätslaboratorium, Januar 1906.

Brom-p-Amidochinolin;

von

W. Meigen.

Claus und Schnell[1]) haben gezeigt, daß man durch Bromieren von p-Amidochinolin mit Leichtigkeit und in guter Ausbeute ein Bromderivat erhält. Man durfte von vornherein erwarten, daß ebenso wie beim p-Oxychinolin und beim β-Brom-p-amidochinolin auch beim einfachen p-Amidochinolin das eintretende Bromatom die Stelle des anaständigen Wasserstoffatoms einnehmen würde. Zu ihrer Überraschung fanden Claus und Schnell diese Erwartung nicht bestätigt; sie erhielten beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom nicht das erwartete p-ana-Dibromchinolin vom Schmelzp. 135°, sondern eine bei 68° schmelzende Verbindung, die nur das m-p-Dibromchinolin sein konnte, da alle übrigen Dibromchinoline ganz andere Schmelzpunkte besitzen.

Nun läßt sich aber, wie ich an anderer Stelle mitgeteilt habe[2]), das Brom-p-amidochinolin zu einem bromfreien Chinolinazin oxydieren, bei dem also die Ringschließung nach der vorher durch das Bromatom eingenommenen Stelle erfolgt ist. Würde dieses wirklich die m-Stelle sein, so hätten wir hier, nach der beim Naphtalin üblichen Bezeichnung, eine Ringschließung von einer β-Stelle zur anderen, wofür bis jetzt noch kein weiteres Beispiel bekannt ist. Dies wäre umso merkwürdiger gewesen, als ja die benachbarte α-(ana-)Stelle un-

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 20. [2]) Ber. 39, 747 (1906).

besetzt ist und einer Ringschließung in diesem Sinn somit nichts im Wege gestanden hätte. Aus diesen Gründen erschien es wünschenswert, den Nachweis für die Stellung des Bromatoms im Brom-p-amidochinolin auch noch auf anderem Wege zu wiederholen. In Gemeinschaft mit E. Nottebohm[1]) habe ich dies bereits vor mehreren Jahren in folgender Weise versucht.

Das benutzte Brom-p-amidochinolin wurde genau nach der Vorschrift von Claus und Schnell durch Bromieren des p-Amidochinolins in Eisessiglösung dargestellt. Durch Zersetzen des gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge erhält man die gewünschte Verbindung in sehr charakteristischen, silberglänzenden Kristallblättchen, die nach kurzem Trocknen auf Ton den von Claus und Schnell beobachteten Schmelzp. 67° besitzen. Die Verbindung ist in diesem Zustand jedoch noch feucht, vollkommen lufttrocken schmilzt sie bei 83°. Sie enthält jetzt noch 2 Mol. Kristallwasser, die erst beim Trocknen bei 100° weggehen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 127°.

Wasserbestimmung. 0,9910 g Subst. verloren bei 100° 0,1360 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7N_2Br + 2H_2O$:	Gefunden:
13,9	13,7 %.

Der nächstliegende Weg, die Stellung des Bromatoms festzustellen, war, die Verbindung zu diazotieren und die Diazogruppe durch Verkochen mit Alkohol durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu einem der bekannten Monobromchinoline zu gelangen. Trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen gelang es uns jedoch nicht, auf diese Weise ein Bromchinolin in genügender Ausbeute zu erhalten. Wohl aber war dies möglich durch den Umweg über das Hydrazin. Das Brom-amidochinolin wurde in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazoverbindung mit Zinnchlorür zum Hydrazin reduziert. Da es sich als unnötig erwies, das freie Hydrazin darzustellen, wurde das bei der Reduktion erhaltene Zinndoppelsalz desselben sofort mit Natriumacetat und Kupfervitriol gekocht, wobei unter lebhafter Stickstoffentwicklung der Hydrazinrest durch Wasserstoff ersetzt wurde. Das aus der alkalisch gemachten Lösung durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Brom-

[1]) E. Nottebohm, Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1901.

chinolin besaß nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 48°. Da nun m-Bromchinolin bei 34°[1]), ana-Bromchinolin bei 52°[2]) schmilzt, war die Wahrscheinlichkeit schon sehr groß, daß wir es mit der letzteren Verbindung zu tun hatten. Zur weiteren Bestätigung haben wir das erhaltene Bromchinolin nitriert und hierbei ein bei 136° schmelzendes Nitroprodukt erhalten. m-Bromchinolin gibt nun nach Claus und Vis[3]) in der Hauptsache ein bei 192° schmelzendes Produkt und nur in ganz untergeordneter Menge daneben ein bei 142° schmelzendes; ana-Bromchinolin liefert ebenfalls zwei Nitroderivate[4]), von denen das überwiegend entstehende o-Nitro-ana-Bromchinolin bei 146°, das in sehr viel geringerer Menge sich bildende p-Nitro-ana-Bromchinolin bei 126° schmilzt. Das von uns dargestellte Nitrobromchinolin haben wir außerdem noch reduziert und die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Brom ersetzt. Wir erhielten so ein Dibromchinolin, das nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 127° schmolz; es konnte mithin nur das o-ana-Dibromchinolin sein (Schmelzp. 127°—128°).[5]).

Wenn auch die Schmelzpunkte der erhaltenen Verbindungen zum Teil etwas tiefer liegen als dies bei den sich vom ana-Bromchinolin ableitenden Verbindungen der Fall ist, so konnte es doch wohl schon keinem Zweifel mehr unterliegen, daß in unserem Ausgangsmaterial das Bromatom tatsächlich die ana-Stelle einnimmt. Der Unterschied in den Schmelzpunkten rührt aber wohl davon her, daß das aus dem Hydrazin dargestellte Bromchinolin durch die entsprechende Chlorverbindung etwas verunreinigt war. Wie von Howitz in Gemeinschaft mit Baerlocher[6]) und Witte[7]) gezeigt ist, tauschen die Bromderivate des Chinolins ihr Brom mehr oder minder leicht gegen Chlor aus, zum Teil schon beim einfachen Erhitzen mit Salzsäure. Durch eine gewöhnliche Halogenbestimmung läßt

---

[1]) Claus u. Vis, dies. Journ. [2] 38, 387.
[2]) Claus u. Vis, daselbst 40, 384.
[3]) Claus u. Vis, daselbst 38, 389.
[4]) Claus u. Vis, daselbst 38, 392 u. 48, 267.
[5]) Claus u. Vis, daselbst 48, 269.
[6]) Ber. 36, 456 (1903).
[7]) Ber. 38, 1260 (1905).

sich dies aber nicht feststellen, wie eine einfache Rechnung zeigt, man muß vielmehr stets das gewogene Halogensilber noch im Chlorstrom erhitzen und die hierdurch eintretende Gewichtsverminderung bestimmen. Da uns dieser leichte Austausch der Halogene gegeneinander bei der Ausführung dieser Arbeit noch nicht bekannt war, haben wir auch bei unseren Analysen nicht darauf geachtet.

In letzter Zeit habe ich dieses Ergebnis nun auch noch auf einem anderen Wege sichergestellt, der keinen Zweifel mehr übrig lassen kann. Wie schon erwähnt, erhält man beim Nitrieren von ana-Bromchinolin zwei Nitroderivate. Das in bei weitem größerer Menge entstehende o-Nitroprodukt besitzt nur noch schwach basischen Charakter und scheidet sich deshalb bei genügender Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit schon zum größten Teil aus, während ein kleiner Rest und die ganze Menge des gebildeten p-Nitro-ana-bromchinolins erst bei der Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak ausfällt. Aus 10 g ana-Bromchinolin erhielt ich etwa 1 g der p-Verbindung. Zur Vermeidung eines etwaigen Austauschs des Bromatoms reduzierte ich dieses nicht mit Zinnchlorür, sondern mit Eisen und Essigsäure und erhielt ein Amidobromchinolin, das in jeder Beziehung mit dem durch Bromieren aus p-Amidochinolin entstehenden übereinstimmte. Da ich nun aber hierbei von dem ana-Bromchinolin selbst ausgegangen bin, kann es jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, daß entgegen der Angaben von Claus und Schnell, so wie es von vornherein zu erwarten war, auch beim Bromieren des einfachen p-Amidochinolins das eintretende Bromatom die Stelle des ana-ständigen Wasserstoffatoms einnimmt.

Claus und Schnell gründeten ihre Annahme, daß das eintretende Bromatom die m-Stelle einnehme, darauf, daß sie beim Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein bei 68° schmelzendes Dibromchinolin erhalten hatten, das sie für die m-p-Verbindung hielten, da für diese der Schmelzp. 68° angegeben war[1]), während die p-ana-Verbindung bei 135° schmelzen sollte.[2]) Eine sorgfältige Nachprpüfung lieferte mir ganz andere

[1]) Claus, dies. Journ. [2] 53, 25.
[2]) Daselbst [2] 53, 25.

Ergebnisse. Diazotiert man das Brom-p-amidochinolin in bromwasserstoffsaurer Lösung und verkocht die Diazoverbindung mit Kupferbromür, so erhält man aus der mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung bei der Destillation mit Wasserdampf in guter Ausbeute ein Dibromchinolin, das aus verdünntem heißem Alkohol in feinen weißen Nädelchen kristallisiert und scharf bei 80°—81° schmilzt; es läßt sich leicht sublimieren, wobei der Schmelzpunkt ungeändert bleibt.

Daß tatsächlich ein Dibromchinolin vorlag, erwies eine Brombestimmung nach Carius.

0,1593 g Substanz gaben 0,2090 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_5NBr_2$ (M.-G. 287):	Gefunden:
Br	55,72	55,83 %.

Für keines der sämtlich bekannten Dibromchinoline, bei denen sich beide Bromatome im Benzolkern befinden, ist ein Schmelzpunkt von 80°—81° angegeben. Die von Claus und Schnell erhaltene Verbindung war offenbar noch unrein und schmolz deshalb niedriger. Nach dem Gesagten muß die vorliegende Verbindung das p-ana-Dibromchinolin sein, für das bisher der Schmelzp. 135° angegeben wurde. Daß dem wirklich so ist, konnte ich auch noch auf anderem Wege beweisen.

p-Bromchinolin gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure ein Nitroprodukt, dessen Eigenschaften alle dafür sprechen, daß die Nitrogruppe sich in der ana-Stelle befindet.[1]) Wird diese Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure reduziert, und dann die Amidogruppe nach Sandmeyer durch Brom ersetzt, so erhält man ein mit dem vorher beschriebenen völlig übereinstimmendes Dibromchinolin vom Schmelzp. 78° bis 79°.

Zur weiteren Kennzeichnung des bisher überhaupt noch nicht dargestellten p-ana-Dibromchinolins wurden noch folgende Verbindungen dargestellt.

Mit Platinchlorid entsteht ein gut kristallisierendes Platindoppelsalz.

	Berechnet für $(C_9H_5NBr_2)_2H_2PtCl_6$: (Mol.-Gew. 983,5)	Gefunden:
Pt	19,81	19,89 %.

[1]) Claus u. Reinhard, dies. Journ. [2] 49, 526.

Das p-ana-Dibromchinolinjodmethylat entsteht schon beim Zusammenbringen beider Bestandteile in der Kälte, vollständig bei einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120°. Es kristallisiert aus heißem Wasser in feinen gelben Nädelchen, die bei 250° schmelzen.

Löst man p-ana-Dibromchinolin in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure und gießt die Lösung nach einigem Stehen in kaltes Wasser, so scheidet sich bei genügender Verdünnung die gebildete Nitroverbindung fast vollständig aus. Aus Alkohol kristallisiert sie in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 196° besitzen. Ihrer Darstellung nach kann sie wohl nichts anderes als o-Nitro-p-ana-dibromchinolin sein.

Den von Claus aus dem bei 135° schmelzenden angeblichen p-ana-Dibromchinolin erhaltenen Verbindungen [1]) kann also die ihnen zugeschriebene Konstitution nicht zukommen, das gleiche gilt natürlich auch von allen Chinolinderivaten, deren Konstitution auf die vorher beschriebenen Verbindungen gegründet ist.

Freiburg i. Br., Chem. Univ.-Labor. (Abt. d. phil. Fak.).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

59. Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime;

von

Hartwig Franzen und **F. Zimmermann.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Gelegentlich einer anderen Arbeit wurden wir veranlaßt, die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime zu studieren.

Bringt man Benzaldoxim in ätherischer oder benzolischer Lösung unter Kühlung mit Amylnitrit zusammen, so ent-

[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 27 u. 29.

steht unter Gasentwicklung Azobenzenylhyperoxyd neben Benzaldehyd und Benzoësäure. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß 2 Mol. Benzaldoxim und 2 Mol. Amylnitrit 1 Mol. Azobenzenylhyperoxyd, 2 Mol. Amylalkohol und 2 Mol. Stickoxyd liefern.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N.OH \\ C_6H_5.CH:N.OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_5H_{11}.O.NO \\ C_5H_{11}.O.NO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH:N.O \\ C_6H_5.CH:N.O \end{matrix} + 2C_5H_{11}OH + 2NO$$

Läßt man dagegen auf Benzaldoxim in benzolischer Lösung Amylnitrit in der Wärme einwirken, so entsteht Dibenzenylazoxim. Man kann annehmen, daß zunächst wieder Azobenzenylhyperoxyd entsteht, und dieses unter Abspaltung von Wasser und unter Umlagerung in das Dibenzenylazoxim übergeht.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N.O \\ C_6H_5.CH:N.O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C{=}N \\ \quad\quad\quad\

0,1876 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 17° und 759,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	12,61	12,56 %

m-Nitro-Azobenzenylhyperoxyd,

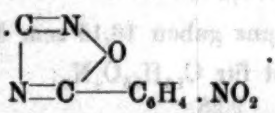
$$NO_2.C_6H_4.CH{=}N.O$$
$$\vdots$$
$$NO_2.C_6H_4.CH{=}N.O$$

10 g m-Nitrobenzaldoxim werden in kaltem Benzol gelöst und mit 17 g Amylnitrit versetzt. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich das Hyperoxyd als gelblichweißer Körper ab, der nach dem Waschen mit Benzol bei 124° schmilzt. Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroïn und Benzol.

0,2339 g Substanz gaben 35,2 ccm N bei 23° und 758 mm.
0,1500 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 24° und 751,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	16,97	16,92	16,99 %

m-Nitro-Dibenzenylazoxim,

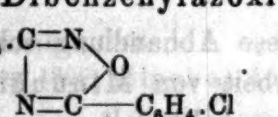


Eine Mischung von 10 g m-Nitro-Benzaldoxim, 17 g Amylnitrit und 50 ccm Benzol werden 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man den Körper in schönen gelblichweißen Nadeln, die bei 184° schmelzen. Das m-Nitro-Dibenzenylazoxim ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroïn, leicht löslich in heißem Xylol.

0,2142 g Substanz gaben 33,9 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_5N_4$:	Gefunden:
N	17,95	17,61 %

m-Chlor-Dibenzenylazoxim,



10 g m-Chlorbenzaldoxim werden in Benzol gelöst, mit 15 g Amylnitrit versetzt und am Rückflußkühler längere Zeit

auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich der Körper als weißer Niederschlag ab, der mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Schmelzp. 115°.

0,1884 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 25° und 761 mm.
0,1124 g Substanz gaben 0,1106 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Cl_2$:	Gefunden:
N	9,62	9,78 %
Cl	24,40	24,33 „

p-Methoxyazobenzenylhyperoxyd,

$$CH_3.O.C_6H_4.CH{=}N.O$$
$$CH.O.C_6H_4.CH{=}N.O$$

10 g Anisaldoxim werden mit 10 g Amylnitrit und 30 ccm Äther versetzt und unter Kühlung mit Wasser stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Braune, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 119,5°.

0,2048 g Substanz gaben 16,15 ccm N bei 16° und 770,5 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,32 %.

Benzaldoxim und Äthylnitrit.

10 g Benzaldoxim wurden in ätherischer Lösung mit 17 g Äthylnitrit versetzt und unter Kühlung mit Wasser 8 Stunden lang sich selbst überlassen. Es schied sich das Azobenzenylhyperoxyd vom Schmelzp. 105° aus.

p-Methoxybenzaldoxim und Äthylnitrit.

Bei diesem Versuch wurde in gleicher Weise verfahren wie oben und hier das bei 119,5° schmelzende p-Methoxyazobenzenylhyperoxyd erhalten.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Während diese Abhandlung schon der Redaktion vorlag, erschien eine Arbeit von Minunni und R. Cima[1]), welche das gleiche Thema behandelt.

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, II, 518—528.

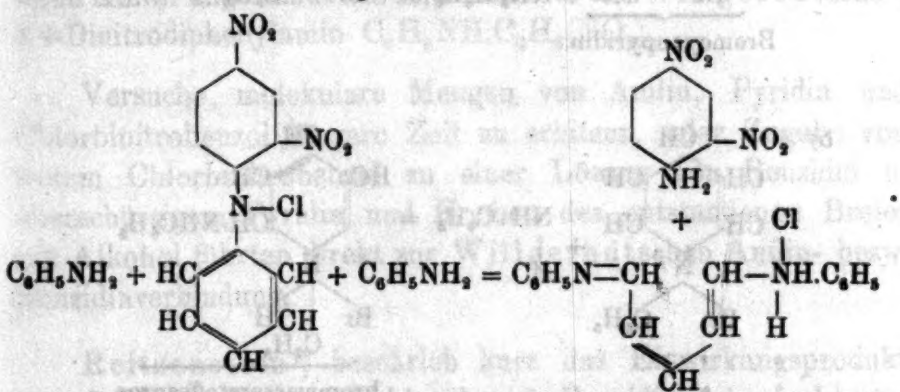
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.

Über die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol;

von

Fritz Reitzenstein und **Julius Rothschild.**[1])

Die Untersuchungen von Zincke und seinen Schülern[2]) haben den Vorgang der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf primäre Amine im Sinne nachstehender Gleichung in einwandfreier Weise geklärt:



Es findet hiernach eine doppelte Aufspaltung des Pyridinringes statt und das Kohlenstoffgerüst des Pyridins „C_5H_5" dient zur Verknüpfung zweier Aminmoleküle. Das Stickstoffatom des Pyridinkernes bildet mit dem Dinitrophenylrest Dinitranilin. Die salzsauren Salze sind nach Zincke[3]) als Derivate der tautomeren Formen des Glutakonsäurealdehydes aufzufassen:

$$Ar.N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH.Ar.HCl.$$ *) Anm.

---

[1]) Eingelaufen am 8. Dezember 1905.

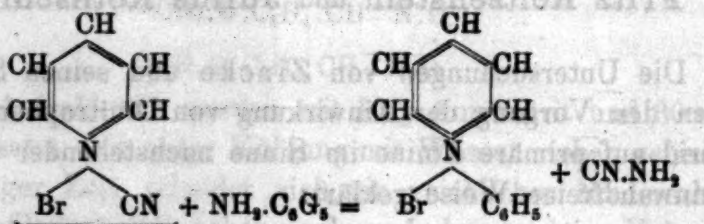
[2]) Gail, Dissert., Marburg 1899; Zincke, Ann. Chem. 330, 313; 333, 296.

[3]) Zincke, Ann. Chem. 333, 313.

*) Anm. Die nahen Beziehungen des salzsauren Dimethyldianilids zum salzsauren Dianilid machen es nach Walter Würker (Diss. 1905,

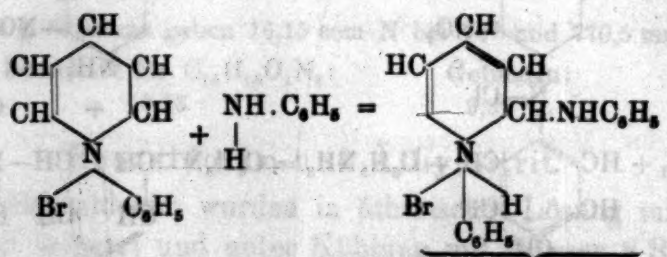
Verschieden von der Auffassung Zinckes über den Mechanismus der Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Amine war die von König[1]) vertretene. Dieser Forscher erhielt bei der Einwirkung von Bromcyan, Pyridin und Anilin dasselbe Dianilid $C_{17}H_{17}N_2Cl$, welches Zincke aus Dinitrophenylpyridinchlorid und Anilin gewonnen hatte. Während bei der Zinkeschen Reaktion als Nebenprodukt Dinitranilin entsteht, ergibt sich bei derjenigen von König Cyanamid. König interpretierte den Vorgang in folgender Weise:

a)



Bromcyanpyridin.

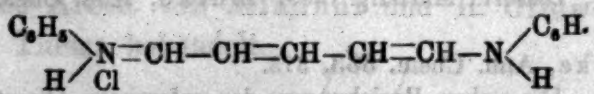
b)



bromwasserstoffsaures Salz des Dianilids.

König vertritt die Ansicht, daß das Stickstoffatom der Cyanamid-amidogruppe aus einem Molekül Anilin herstammt, während Zinke im Pyridin die Quelle des Stickstoffs der Dinitranilinamidogruppe erblickt.

Marburg, S. 15) wahrscheinlich, daß die Salzsäure am doppelt gebundenen Stickstoffatom sitzt:



[1]) König, dies. Journ. [2] 69, 105; 70, 19.

Wir versuchten, ob sich die Zinckesche Reaktion auch so ausführen läßt wie die von König, nämlich bei direkter Verwendung von Pyridin, Chlorbinitrobenzol und Amin, also unter Umgehung der Darstellung von Dinitrophenylpyridinchlorid, um so zu den entsprechenden salzsauren Salzen zu gelangen. Der eine[1]) von uns stellte schon vor längerer Zeit mit dem Benzidin einen derartigen Versuch an. Es gelangten molekulare Mengen von Pyridin, Chlorbinitrobenzol und Benzidin zur Wirkung und als Reaktionsprodukt wurde das 2,4-Dinitrophenylbenzidin von Willgerodt[2]) erkannt. Als wir den gleichen Versuch (ebenso bei Verwendung von Anilin) mit einem beträchtlichen Pyridinüberschuß ausführten, zeigte es sich, daß die Reaktion, wenn auch nur zu einem Teile, im Zinckeschen Sinne verlief. Neben dem Dibenzidid, bezw. Dianilid wird Dinitranilin erhalten; als Hauptprodukt jedoch, wenn Anilin angewandt wurde, resultierte das Willgerodtsche[3]) 2,4-Dinitrodiphenylamin $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

Versuche, molekulare Mengen von Anilin, Pyridin und Chlorbinitrobenzol längere Zeit zu erhitzen, oder Zugabe von festem Chlorbinitrobenzol zu einer Lösung von Benzidin in überschüssigem Pyridin und Kochen des entstandenen Breies mit Alkohol führten direkt zur Willgerodtschen Anilin- bezw. Benzidinverbindung.

Reitzenstein[3]) beschrieb kurz das Einwirkungsprodukt von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidin, das salzsaure Salz $C_{29}H_{27}N_4Cl$ und stellte die weitere Bearbeitung in Aussicht. Diese Reaktion wurde von uns neuerdings wiederholt und auf einige Benzidinderivate (Benzidinmonosulfosäure und Benzidinmetadisulfosäure)[4]) ausgedehnt. Unter Zugrundelegung der Zinkeschen Deutung ergibt sich für Benzidin folgendes Formelbild:

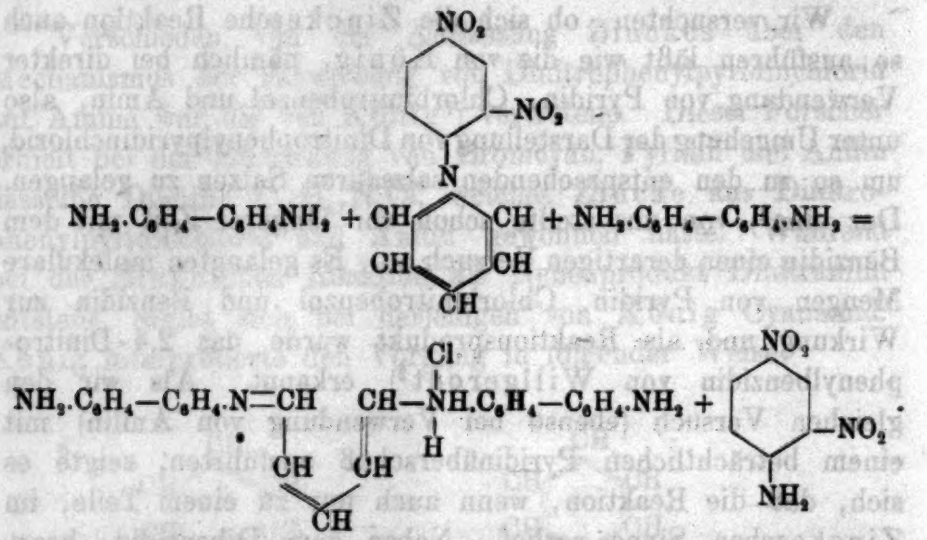
---

[1]) Reitzenstein, dies. Journ. [2] 68, 261.

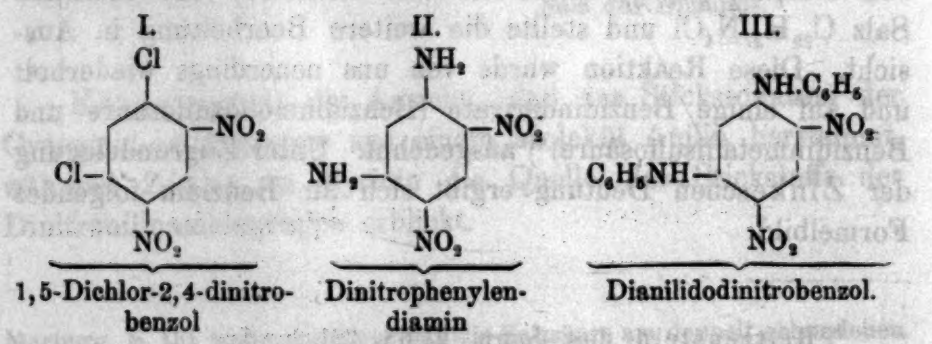
[2]) Willgerodt, Ber. 9, 981, 977.

[3]) Reitzenstein, dies. Journ. [2] 68, 261.

[4]) Der verehrlichen Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld sprechen wir an dieser Stelle für die gütige Überlassung der Präparate unseren verbindlichsten Dank aus.



Die Neigung des 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzols, sich mit Pyridin zum Dinitrophenylpyridiniumchlorid zu vereinigen, beruht in der Stellung des Halogenatoms zu den Nitrogruppen, bezw der letzteren unter sich. 1-Chlor-2-Nitrobenzol, sowie die symmetrisch gebaute Verbindung 1-Chlor-3,5-Dinitrobenzol reagieren nicht mit Pyridin. Von besonderem Interesse schien es uns, das Verhalten von 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol[1]) zu Pyridin zu studieren. Nietzki[2]) fand, daß die beiden Chloratome dieses Körpers leicht gegen die „NH_2"- bezw. „$NH.C_6H_5$"-gruppe austauschbar sind. Im ersten Falle erhielt er ein Dinitrophenylendiamin (II), im zweiten Falle ein Anilinprodukt, das Dianilidodinitrobenzol (III).

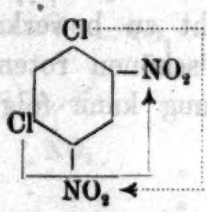


1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol | Dinitrophenylendiamin | Dianilidodinitrobenzol.

[1]) Das 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol wurde uns von der verehrlichen Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen gütigst überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank abstatten.

[2]) Nietzki, Ber. 30, 1666.

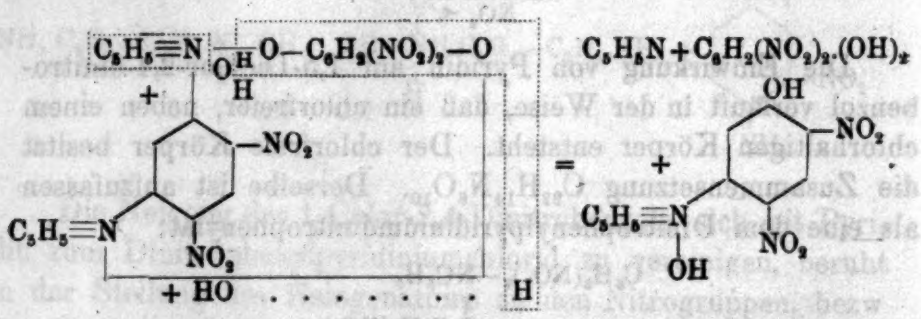
Im 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol ist das im 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol zur Wirkung kommende System „Cl-NO_2-NO_2(1,2,4)“ doppelt vorhanden, wie das die Pfeile in nachstehender Formel andeuten:



Die Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol verläuft in der Weise, daß ein chlorfreier, neben einem chlorhaltigen Körper entsteht. Der chlorfreie Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}N_6O_{10}$. Derselbe ist aufzufassen als eine dem Dinitrophenylpyridiniumdinitrophenylat:

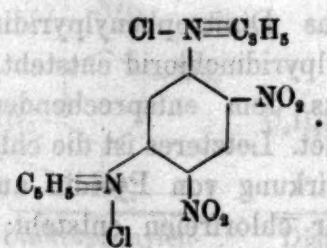
$$C_6H_3(NO_2)_2—NC_5H_5$$
$$\quad\quad\quad

Lösung liefert mit Natronlauge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{11}H_9N_3O_6$. Hierbei entwickelt sich starker Pyridingeruch; daneben entstehen Dinitroresorcin, bezw. die Natriumverbindung und der Körper $C_{11}H_9N_3O_6$. Die Trennung ist mittelst Eisessig leicht zu bewerkstelligen, aus welchem letztere Verbindung in schönen roten Kristallen anschießt. Den Vorgang der Spaltung kann folgende Gleichung veranschaulichen.



Es war nun zu erwägen, ob diese rote Verbindung $C_{11}H_9N_3O_6$ nicht etwa eine Verbindung von Dinitroresorcin mit Pyridin vorstellt: $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2C_5H_5N$. Wir stellten diese Verbindung dar, sie ist dem äußeren Habitus und ihren Eigenschaften nach völlig verschieden von dem roten Körper.

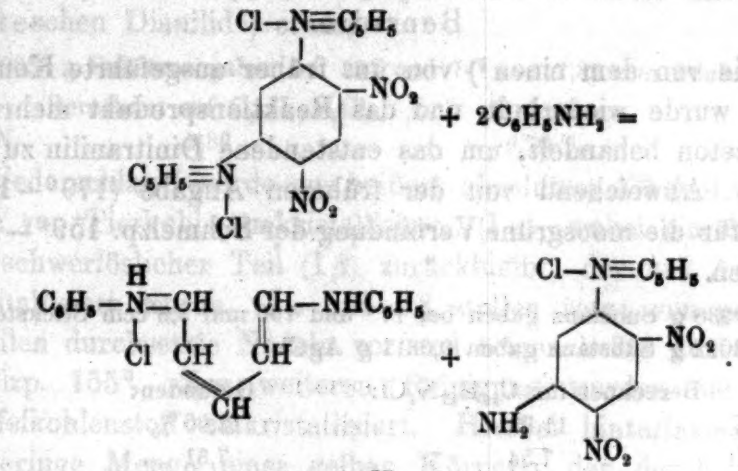
Der chlorhaltige Körper, der bei der Behandlung von 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol mit Pyridin entsteht, ist ein Dinitrophenyldipyridindichlorid:



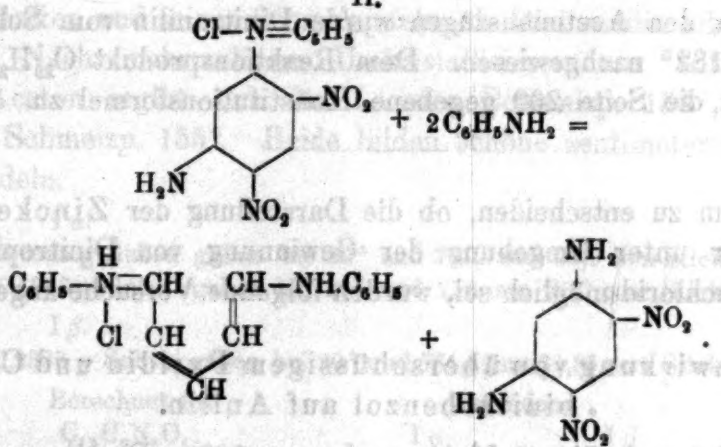
Seine Struktur geht aus seinem Verhalten zu Anilin hervor, mit welchem es analog reagiert wie das Dinitrophenylpyridinchlorid. Letzteres gibt bei der Einwirkung von Anilin das rote Dianilid und Dinitranilin. Wendet man unseren chlorhaltigen Körper an, so erhält man neben dem

Zinckeschen Dianilid Dinitrophenylendiamin. Der Reaktionsverlauf ist demnach folgendermaßen erklärlich:

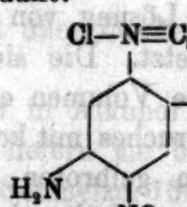
I.



II.



Das Zwischenprodukt:



ist nicht faßbar, weil die Reaktion sofort zum Dianilid weiterschreitet.

Wie mit Anilin reagiert das Dinitrophenyldipyridindichlorid auch mit Benzidin, Benzidinmetadisulfosäure und einigen Leukobasen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Dinitrophenylpyridinchlorid mit Benzidin.

Die von dem einen[1]) von uns früher ausgeführte Kondensation wurde wiederholt, und das Reaktionsprodukt mehrmals mit Aceton behandelt, um das entstandene Dinitranilin zu entfernen. Abweichend von der früheren Angabe (179°—180°) wurde für die moosgrüne Verbindung der Schmelzp. 159°—160° gefunden.

0,0936 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 9,8 ccm Stickstoff.
0,2012 g Substanz gaben 0,0611 g AgCl.

	Berechnet für $C_{29}H_{27}N_4Cl$:	Gefunden:
N	11,99	12,00 %
Cl	7,54	7,61 „ .

In den Acetonauszügen wurde Dinitranilin vom Schmelzpunkt 182° nachgewiesen. Dem Reaktionsprodukt $C_{29}H_{27}N_4Cl$ kommt die Seite 260 gegebene Konstitutionsformel zu.

Um zu entscheiden, ob die Darstellung der Zinckeschen Körper unter Umgehung der Gewinnung von Dinitrophenylpyridinchlorid möglich sei, wurden folgende Versuche angestellt.

1. Einwirkung von überschüssigem Pyridin und Chlorbinitrobenzol auf Anilin.

18,6 g Anilin (2 Mol.) wurden zu 100 g Pyridin gegeben und mit der alkoholischen Lösung von 20,25 g Chlorbinitrobenzol in der Wärme versetzt. Die sich sofort rotfärbende Lösung wurde auf das halbe Volumen eingeengt und bis zum Verschwinden des Pyridingeruches mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Man erhält einen gelbroten, voluminösen Niederschlag (I). Die Mutterlauge enthält salzsaures Pyridin, das in Form seines Platinchloriddoppelsalzes vom Schmelzp. 242° identifiziert wurde. Der Niederschlag I wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann mit Aceton behandelt. Bei einem Versuche trat durch dieses Lösungsmittel vollständige Lösung

---

[1]) Reitzenstein, dies. Journ. [2] 68, 261.

ein, bei einem anderen jedoch blieb ein Rückstand, der nach dem Reinigen durch seine Eigenschaften, seinen Schmelzpunkt (142°—143°) und durch die Analyse seine Identität mit dem Zinckeschen Dianilid[1]) erwies.

0,0857 g Substanz gaben bei 19° und 747 mm 7,35 ccm Stickstoff.

	Berechnet auf $C_{17}H_{17}N_2Cl$:	Gefunden:
N	9,86	9,70 %.

Niederschlag I wurde aus heißem absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. (I α), wobei ein in Alkohol schwerlöslicher Teil (I β) zurückbleibt, der aus Aceton umkristallisiert wurde. I α und I β stellen rote, von gelben Kristallen durchsetzte Nadeln vor und zeigen beide denselben Schmelzp. 155°. Zur weiteren Reinigung wurden sie aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Hierbei hinterlassen sie eine geringe Menge eines gelben Körpers, der durch seine Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt als Dinitranilin erkannt wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bezw. Aceton ergibt sich für I α der Schmelzp. 153°, für I β der Schmelzp. 155°. Beide bilden schöne zentimeterlange rote Nadeln.

I α.

1. 0,2025 g Subst. gaben bei 20° und 761,5 mm 27,9 ccm Stickstoff.
2. 0,1596 g Subst. gaben bei 20° und 758 mm 23,7 ccm Stickstoff.

I β.

0,2328 g Subst. gaben bei 20° und 761,5 mm 31,85 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$:	Gefunden: I α		I β
N	16,20	15,90	16,29	15,75 %.

In I α und I β liegt ohne Zweifel das Dinitrodiphenylamin von Willgerodt vor.

Werden I α und I β in Alkohol bzw. Aceton gelöst und mit Wasser gefällt, so liefern sie beide ein orangefarbenes, amorphes Produkt vom Schmelzp. 156°.

Die beiden orangefarbenen Körper wurden nochmals analysiert.

Produkt aus I α:

0,1353 g Substanz gaben bei 20° und 749 mm 19,10 ccm Stickstoff.

Produkt aus I β:

0,1056 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 14,85 ccm Stickstoff.

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. 333, 316.

	Berechnet für $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$:	Gefunden: I α	I β
N	16,20	15,97	16,14 %

Die von 2,4-Dinitrodiphenylamin befreiten alkoholischen bezw. acetonischen Filtrate von Iα und Iβ geben mit Wasser versetzt einen gelben Körper, welcher nach der Reinigung den Schmelzp. 180° aufwies. Schmelzpunkt und Analyse dieses Körpers beweisen seine Identität mit Dinitranilin:

0,1129 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 21,85 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$: (Schmelzp. 181°—183°.)	Gefunden:
N	22,65	22,37 %

Ohne demnach fertiges Dinitrophenylpyridinchlorid anzuwenden, erhielten wir nebeneinander:

1. 2,4-Dinitrodiphenylamin $C_6H_5NH.C_6H_3(NO_2)_2$.
2. Das Zinckesche Dianilid

$$C_6H_5N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}\underset{HCl}{NH}.C_6H_5.$$

3. Dinitranilin $C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2$.

Der in derselben Weise mit Benzidin angestellte Versuch nahm gleichfalls keinen eindeutigen Verlauf. Wurde Benzidin[1]) (2 Mol.) in überschüssigem Pyridin gelöst, mit der berechneten Menge Chlorbinitrobenzol (1 Mol.) in alkoholischer Lösung versetzt und längere Zeit gekocht, so fand Abscheidung eines breiigen Körpers statt. Auf Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure fiel ein gelbgrüner, zum Teil schwarzgefärbter Körper (I) aus, der filtriert und gewaschen wurde. Im Filtrate entstand ein gelber Niederschlag (Iα), der nach umständlicher Reinigung durch den Schmelzp. 182° als Dinitranilin erkannt wurde. Produkt I wurde mit Aceton gewaschen, um das noch vorhandene Dinitranilin herauszulösen. Der restierende Teil bestand in der grünen Benzidinverbindung, die durch Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidin entsteht, in geringer Menge verunreinigt durch die ebenfalls bei der Reaktion gebildete Willgerodtsche Verbindung $NH_2{-}C_6H_4{-}C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2$.

[1]) Reitzenstein, dies. Journ. [2] 68, 261.

0,2455 g Substanz gaben bei 22° und 749 mm 28,35 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_4Cl$:	Gefunden:
N	12,00	12,97 %.

Das Filtrat von I α enthält salzsaures Benzidin und Pyridin.

Versuch mit Anilin.

2 Mol. Anilin und 2 Mol. Chlorbinitrobenzol (1,2,4), das in absolutem Alkohol gelöst war, wurden mit 1 Mol. Pyridin unter Rückfluß 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verlief eindeutig zu dem bei 156° schmelzenden 2,4-Dinitrodiphenylamin.

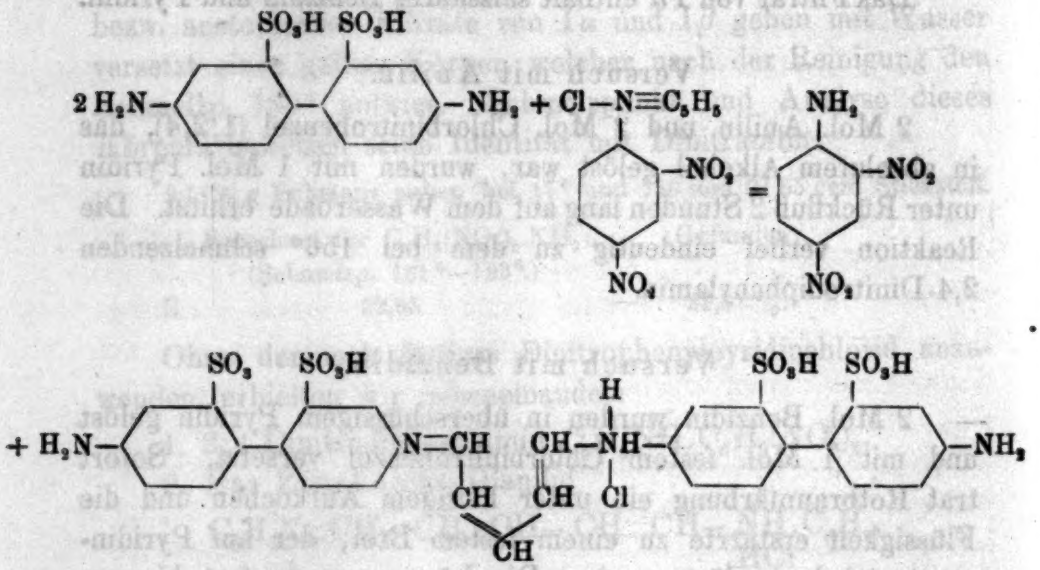
Versuch mit Benzidin.

2 Mol. Benzidin wurden in überschüssigem Pyridin gelöst und mit 1 Mol. festem Chlorbinitrobenzol versetzt. Sofort trat Rotbraunfärbung ein unter heftigem Aufkochen und die Flüssigkeit erstarrte zu einem festem Brei, der auf Pyridinzusatz wieder gelöst wurde. Die Lösung wurde fast bis zur Trockne eingedampft und dann längere Zeit mit Alkohol gekocht. Es wurde ansschließlich Dinitrophenylbenzidin, $NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH.C_6H_3(NO_2)_2$, vom Schmelzp. 245° erzeugt.

Kondensation von Benzidinmetadisulfosäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

6,88 g Benzidindisulfosäure (2 Mol.) wurden in der dazu nötigen Menge Pyridin, dem die gleiche Menge Wasser zugesetzt war, in der Wärme gelöst und hierzu 1 Mol. (2,81 g) einer wäßrigen Dinitrophenylpyridinlösung gegeben. Die rötliche Benzidinsalzlösung nimmt sogleich einen dunkleren Farbenton an und wird nach 10 Minuten dauerndem Kochen intensiv dunkelrot. Beim Erkalten scheiden sich prächtig rotglänzende Kristallblättchen ab, die der Hauptmenge nach aus Dinitranilin bestehen. Beim Absaugen und Waschen mit Wasser geht das den Dinitranilinkristallen anhaftende rote Kondensationsprodukt glatt in Lösung, während das Dinitranilin zurückbleibt. Das von letzterem befreite wäßrige Filtrat scheidet auf Alkoholzusatz das intensiv rotgefärbte Kondensationsprodukt ab. Es empfiehlt sich, viel Wasser zu verwenden und demgemäß mit

der entsprechenden Alkoholmenge zufällen, weil sonst leicht ein schmieriges Produkt erzeugt wird. Der Reaktionsverlauf entspricht der Gleichung:



Die Ausbeute an rotem Kondensationsprodukt, sowie an Dinitranilin ist nahezu quantitativ. Das Kondensationsprodukt schmilzt über 270°. Es enthält, wie das Zinckesche Dianilid, 1 Mol. Kristallwasser. Zur Analyse wurde die über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator getrocknete Substanz verwendet.

2,4161 g Substanz verloren bei 110° 0,0546 g an Gewicht.

Ber. für 1 Mol. H_2O-Verlust:	Gefunden:
2,24	2,24 %

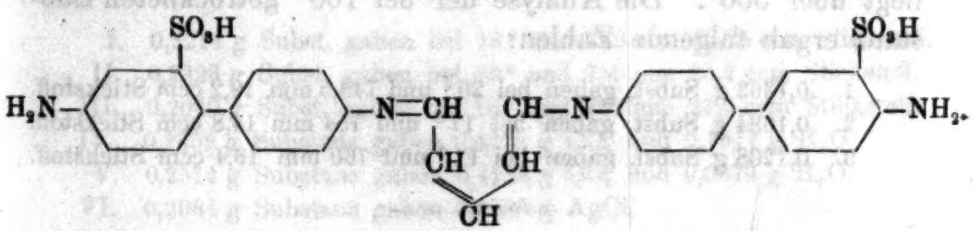
1. 0,1910 g Subst. gaben bei 19° und 757 mm 11,5 ccm Stickstoff.
2. 0,1891 g Subst. gaben bei 19° und 757 mm 11,2 ccm Stickstoff.
3. 0,2383 g Substanz gaben 0,2744 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{29}H_{27}O_{13}N_4S_4Cl.H_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
N	6,96	6,90	6,85	— %
S	15,91	—	—	15,82 „ .

Die wäßrige Lösung des roten Kondensationsproduktes färbt weder Wolle, noch gebeizte Baumwolle; auch die Lösung des Natriumsalzes besitzt keine färbende Eigenschaft.

Kondensation von Benzidinmonosulfosäure mit Dinitrophenylpyridinchlorid.

5,28 g (2 Mol.) Benzidinmonosulfosäure werden in Pyridin und Wasser gelöst und die schwärzliche Lösung in der Wärme mit 2,81 g (1 Mol.) einer alkoholischen Dinitrophenylpyridinchloridlösung versetzt. Die Lösung nimmt eine dunkelrote Farbe mit grünem Reflex an. Man kocht nunmehr die Lösung 10 Minuten lang, läßt erkalten, filtriert den sich abscheidenden Niederschlag und wäscht ihn zur Lösung des bei der Reaktion gebildeten Dinitranilins mit Aceton. Dasselbe wurde aus der Acetonlösung isoliert und sein Schmelzpunkt bestimmt (182°). Der in Aceton unlösliche Teil stellt einen grünen Körper vom Schmelzp. 245°—255° vor. Das Kondensationsprodukt ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, oder doch wenigstens äußerst schwerlöslich. Als Sulfosäure löst es sich leicht in Natronlauge.



0,1620 g Substanz gaben bei 24° und 749 mm 13,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,93	9,12 %.

Einwirkung von Pyridin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol.

23,7 g Dichlordinitrobenzol werden in etwas mehr als der für 2 Moleküle berechneten Menge Pyridin (20 g) auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung besitzt einen rötlichen Farbton und erstarrt alsbald unter lebhaftem Aufkochen zu einer festen gelben Masse, während Pyridin in Strömen entweicht. Die gelbe Masse färbt sich alsbald rotbraun bis dunkelbraun. Man tut gut, das Gefäß vom Wasserbade zu entfernen, sobald die Flüssigkeit fest zu werden beginnt. Schließlich erhält man ein sehr kompaktes Reaktionsprodukt, das fein zerrieben und zur Entfernung des noch vorhandenen Pyridins am Rückflußkühler

ausgeäthert wird. Das so in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt hat keinen festen Schmelzpunkt. Behufs weiterer Reinigung kocht man am Rückflußkühler einige Zeit mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Methylalkohol. Der Alkohol färbt sich rot und nach zweistündigem Kochen zeigt der ungelöste Teil gelbe Farbe. Man filtriert und wiederholt das Auskochen mit Alkohol so lange, bis derselbe ungefärbt bleibt. Zuletzt wäscht man nochmals mit Alkohol und Äther und erhält dann eine gelbe, etwas ins Grünliche spielende Verbindung. Ausbeute 11 g.

Die grüngelbe Verbindung ist unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und fast in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich ist sie in verdünnten Säuren; auch in Alkalien ist sie löslich. Zu ihrer Reinigung löst man in Anilin und fällt mit Äther. Wie die darauf vorgenommene Prüfung bezeugt, enthält die Verbindung kein Chlor. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

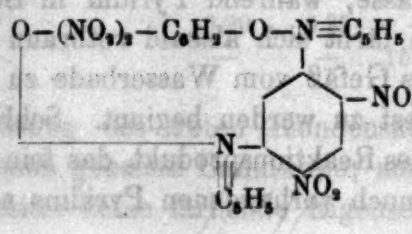
1. 0,1363 g Subst. gaben bei 20° und 748,5 mm 19,2 ccm Stickstoff.
2. 0,1084 g Subst. gaben bei 17° und 754 mm 14,8 ccm Stickstoff.
3. 0,1208 g Subst. gaben bei 17° und 760 mm 16,4 ccm Stickstoff.

---

1. 0,2024 g Substanz gaben 0,3729 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.
2. 0,2040 g Substanz gaben 0,3760 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
3. 0,2014 g Substanz gaben 0,3700 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{22}H_{14}N_6O_{10}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	50,47	50,24	50,27	50,09 %
H	2,87	2,96	2,94	3,03 „
N	16,06	15,86	15,76	16,05 „.

Als Strukturformel für diese Verbindung kommt in Betracht:



Behandlung des in Lösung gegangenen Rohproduktes.

In der durch Auskochen mit Alkohol erhaltenen Lösung des Rohproduktes fällt man mit viel Aceton den chlorhaltigen Körper aus. Ist die alkoholische Lösung zu konzentriert, so erhält man leicht ein schmieriges, harziges Produkt. Äther und sonstige Reagentien liefern ebenfalls Schmieren. Die mittelst Aceton ausgefällte Kristallmasse wird mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkristallisiert. Man gewinnt auf diese Weise ein schön kristallisiertes, nahezu reinweißes Produkt vom Schmelzp. 147°—148°. Die Untersuchung auf Chlor ist positiv. Die Analysen des Körpers ergaben, mit Ausnahme der Halogenbestimmung, trotz wiederholter Umkristallisation durchaus unbefriedigende Resultate. Trotz alledem darf auf Grund seines Verhaltens zu Anilin, Benzidin usw. das Dinitrophenyldipyridinchlorid als vorliegend erachtet werden.

I. 0,2214 g Subst. gaben bei 18° und 760 mm 23,25 ccm Stickstoff.
II. 0,2326 g Subst. gaben bei 22° und 759 mm 25,2 ccm Stickstoff.
III. 0,2060 g Subst. gaben bei 18° und 760 mm 21,5 ccm Stickstoff.
IV. 0,2652 g Substanz gaben 0,4374 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.
V. 0,2514 g Substanz gaben 0,4138 g CO_2 und 0,0879 g H_2O.
VI. 0,2084 g Substanz gaben 0,1583 g AgCl.

	Berechnet auf $C_{10}H_{12}N_4O_4Cl_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
N	14,18	12,18	12,32	12,36	—	—	—	%
C	48,08	—	—	—	44,98	45,20	—	„
H	3,04	—	—	—	4,29	3,98	—	„
Cl	17,98	—	—	—	—	—	18,14	„.

Das Dinitrophenyldipyridindichlorid bildet mit Natronlauge einen grünlichen Niederschlag, der in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich ist und von ihnen braunrot gefärbt wird. Gleichwohl fällen Säuren aus der wäßrigen Lösung nicht. Mit Natriumcarbonat entsteht ein grüner Niederschlag, der in Säuren löslich ist. Die Lösung nimmt dabei Rotfärbung an.

Beim Kochen mit Pyridin wird das Dinitrophenyldipyridindichlorid in die gelbe, chlorfreie Verbindung umgewandelt.

Einwirkung von Salzsäure auf den chlorfreien Körper.

Die chlorfreie Substanz wurde in Salzsäure gelöst und aufgekocht. Verdünnte Natronlauge fällt diese Lösung zunächst rotgelb; ist alle Salzsäure neutralisiert, nimmt das Ganze rote Farbe an. Beim Fällen mit der Lauge tritt deutlicher Pyridingeruch auf. Der ausgefällte Körper läßt sich aus Eisessig umkristallisieren und stellt dann prächtig glänzende, weinrote Kriställchen vom Schmelzp. 208° vor.

Die Analyse ergab:

0,1387 g Substanz gaben bei 22° und 759 mm 17,90 ccm Stickstoff.
0,0922 g Substanz gaben bei 19° und 752 mm 12,00 ccm Stickstoff.
0,1720 g Substanz gaben 0,2991 g CO_2 und 0,048 g H_2O.
0,0924 g Substanz gaben 0,1603 g CO_2 und 0,0263 g H_2O.
0,1083 g Substanz gaben 0,1880 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_6$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
N	15,01	14,68	14,85	—	—	—	%
C	47,31	—	—	47,43	47,29	47,35	„
H	3,23	—	—	3,13	3,16	3,20	„.

Der neuen Verbindung darf die Struktur:

$$C_5H_5{\equiv}N{-}C_6H_2(NO_2)_2.OH$$
$$\quad\quad\quad

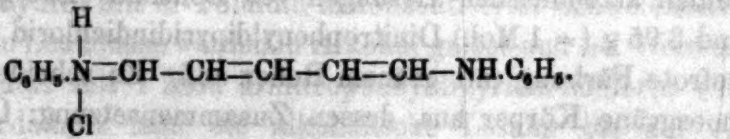
Einwirkung von Anilin auf das chlorhaltige Produkt (Dinitrophenyldipyridindichlorid).

10 g der chlorhaltigen Substanz werden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 20 ccm Anilin versetzt. Schon die ersten Tropfen Anilin verursachen intensivste Dunkelrotfärbung. Man kocht kurz auf und wenn die Lösung konzentriert genug ist, scheidet sich sofort ein Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Mit bloßem Auge ist zu unterscheiden, daß es sich um ein Kristallgemisch violettschimmernder und rein gelber, gut ausgebildeter Kristalle handelt. Aus der Mutterlauge ist mit Äther oder Salzsäure der Rest des Reaktionsproduktes ausfällbar. Das Kristallgemisch wird wiederholt mit Aceton behandelt, wodurch der gelbe Bestandteil, wenn auch schwer, in Lösung geht. Zurück bleibt ein roter Körper, der aus viel siedendem Methylalkohol umkristallisiert werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei 143°.

I. 0,1504 g Subst. gaben bei 13° und 749 mm 12,4 ccm Stickstoff
II. 0,2250 g Subst. gaben bei 12° und 749 mm 18,6 ccm Stickstoff.
III. 0,1552 g Substanz gaben 0,4088 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.
IV. 0,2196 g Substanz gaben 0,5724 g CO_2 und 0,1264 g H_2O.
V. 0,2582 g Substanz gaben 0,1326 g AgCl.

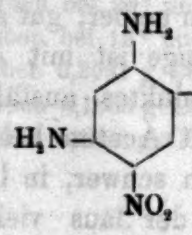
	Berechnet für:	Gefunden:					
	$C_{17}H_{17}N_2Cl$:	I.	II.	III.	IV.	V.	
N	9,86	9,61	9,68	—	—	—	%
C	71,67	—	—	71,82	72,10	—	„
H	6,03	—	—	6,34	6,39	—	„
Cl	12,45	—	—	—	—	12,70	„.

Die berechnete Formel, Schmelzpunkt, Farbe und sonstige Eigenschaften erweisen zweifellos, daß das salzsaure Dianilid entstanden ist, das Zincke aus Anilin und Dinitrophenylpyridinchlorid erhielt:



Der Aceton-Auszug des ursprünglichen Kristallgemisches wird mit Wasser versetzt, wodurch der gelbe in Lösung ge-

gangene Körper wieder ausfällt. Rationeller ist es, das Kristallgemisch mit Nitrobenzol zu kochen. Es tritt vollständige Lösung ein. Während aber der rote Körper gelöst bleibt, kristallisiert der gelbe vollständig aus. Man filtriert, kocht denselben Rückstand nochmals mit Wasser aus und trocknet auf Ton. Der gelbe Körper schmilzt über 300°; er ist chlorfrei, schwerlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroïn, löslich in Essigäther. Seiner Analyse zufolge liegt im gelben Körper ein Diamido-dinitrobenzol:



vor.

Die Gleichung für den Reaktionsverlauf ist S. 263 gegeben.

0,1536 g Substanz gaben bei 14° und 741 mm 37,2 ccm Stickstoff.
0,2304 g Substanz gaben 0,3076 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)_2$:	Gefunden:
C	36,36	36,41 %
H	3,03	3,11 „
N	28,22	27,94 „.

Einwirkung von Benzidin auf das chlorhaltige Produkt (Dinitrophenyldipyridindichlorid).

Der Kondensationsverlauf entspricht dem bei Benzidin und Dinitrophenylpyridinchlorid beschriebenen mit dem Unterschiede, daß nunmehr an Stelle von Dinitranilin Dinitrophenylendiamin gebildet wird. Beim Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen von Benzidin (4,36 g = 4 Mol.) und 3,95 g (= 1 Mol.) Dinitrophenyldipyridindichlorid tritt sofort tiefrote Färbung mit grünem Reflex auf. Es scheidet sich der moosgrüne Körper aus, dessen Zusammensetzung: $C_{29}H_{24}N_4Cl$ durch die Analyse ermittelt wurde. Er ist identisch mit der durch Einwirkung von Benzidin auf Dinitrophenylpyridinchlorid erhältlichen Verbindung.

0,1399 g Substanz gaben bei 18° und 749 mm 15,05 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{29}H_{24}N_4Cl$:	Gefunden:
N	12,00	12,27 %.

Das bei der Reaktion erzeugte Dinitrophenylendiamin wurde wieder mit Hilfe von Aceton entfernt.

Einwirkung von Benzidinmetadisulfosäure auf den chlorhaltigen Körper (Dinitrophenyldipyridindichlorid).

13,8 g (4 Mol.) Benzidinmetadisulfosäure werden in Pyridin unter Wasserzusatz in der Wärme gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 3,95 g (1 Mol.) Dinitrophenyldipyridindichlorid versetzt. Sofort tritt intensive Rotfärbung auf unter Abscheidung eines roten Körpers. Man kocht 10 Minuten lang und setzt nun Wasser zu. Der rote Körper geht in Lösung, während eine gelbe Substanz (Dinitrodiamidobenzol) sich abscheidet. Die Lösung des roten Körpers ist mit Alkohol wieder fällbar.

0,1425 g Substanz gaben bei 18° und 749 mm 8,9 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{29}H_{27}O_{12}N_4S_4Cl.H_2O$:	Gefunden:
N	6,96	7,18 %.

Der rote Körper ist somit identisch mit dem durch Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf Benzidinmetadisulfosäure erzeugten.

Einwirkung von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan auf den chlorhaltigen Körper (Dinitrophenyldipyridindichlorid).

3,4 g (4 Mol.) der durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit m-Toluidin in konzentrierter Schwefelsäure erhältlichen Leukobase werden in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 1 Mol. Dinitrophenyldipyridindichlorid versetzt. Verdampft man die alkoholische Lösung bis auf ein kleines Volumen, so scheidet sich bereits das Dinitrophenylendiamin aus. Das alkoholische Filtrat, zur Trockne verdampft, hinterläßt das Kondensationsprodukt als einen roten Körper

vom Schmelzpp. 115°. Die Verbindung ist somit identisch mit der aus Dinitrophenylpyridinchlorid und der Leukobase aus Hydrol und m-Toluidin (in konzentrierter Schwefelsäure) erhältlichen.

Einwirkung von $4_1, 4_2$-Tetramethyldiamido-$2_1, 2_2$-methyl-3_3-amido-5_3-methyltriphenylmethan auf den chlorhaltigen Körper (Dinitrophenyldipyridindichlorid).

In amylalkoholischer Lösung wird die Reaktion mit der aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und m-Toluidin (in konzentrierter H_2SO_4) gewonnenen Leukobase vollzogen. Die weitere Behandlung ist konform der bei der vorher beschriebenen Kondensation ausgeführten. Als Endprodukt wird eine gelbbraune Leukobase vom Schmelzp. 113° gewonnen, die mit der aus Dinitrophenylpyridinchlorid und dem Kondensationsprodukt aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und m-Toluidin (in konzentrierter Schwefelsäure) übereinstimmt.

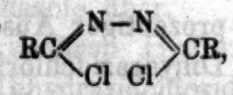
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

60. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

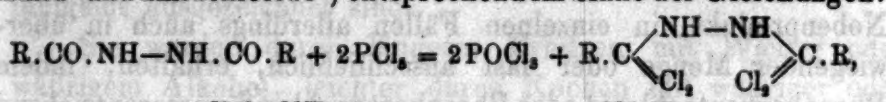
von

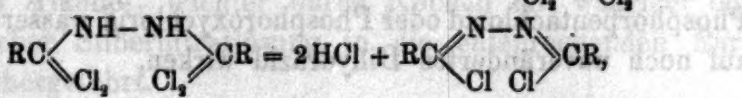
R. Stollé.

XIX. Abhandlung: Über Dihydrazidchloride.

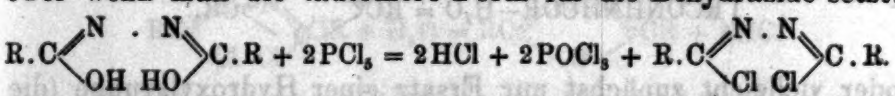
Dihydrazidchloride, 

entstehen bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sekundären, symmetrischen Säurehydrazide, der Bildung der Amid- und Imidchloride[1]) entsprechend im Sinne der Gleichungen:

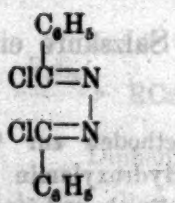




oder wenn man die tautomere Form für die Dihydrazide setzt:



Günther[2]) erhielt, als er die Beckmannsche Umlagerung der Benzildioxime untersuchte, bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Benzildioxim ein Chlorid, dem er mit Recht die Formel



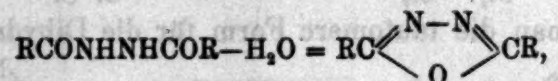
---

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. 108, 214 und deutsche Ausgabe seines Lehrbuchs 4, 791; Wallach, „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide", Ann. Chem. 184, 1 (1877); vergl. auch v. Pechmann und Seeberger, „Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin", Ber. 27, 2121 (1894).

[2]) Ann. Chem. 252, 64 (1889).

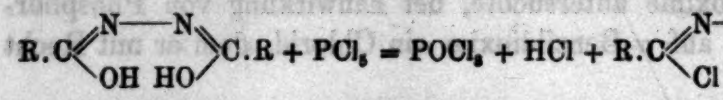
zuschrieb. Zugleich mit diesem ersten Dihydrazidchlorid gewann Günther auch durch Behandeln desselben mit alkoholischer Silbernitratlösung den ersten Furo(bb$_1$)diazolabkömmling, Diphenylfurodiazol, welches er als Isodibenzenylazoxim bezeichnete. Die Ausbeute an Chlorid war gering, indem aus 10 g Benzildioxim höchstens 1 g erhalten wurde. Die Bildung dieser beiden Hydrazinabkömmlinge aus Benzildioxim ist wohl aus dem Grunde interessant, weil — sie liefern beide bei der Spaltung Hydrazin — damit die erste Methode zur Gewinnung desselben aus Hydroxylamin[1]) schon vor längerer Zeit gegeben war.

Dibenzhydrazidchlorid kann aus Dibenzhydrazid und Phosphorpentachlorid in 80 prozentiger Ausbeute gewonnen werden und ebenso sind die Dihydrazidchloride einer Anzahl substituierter Benzoesäuren leicht zugänglich. Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sekundären symmetrischen Säurehydrazide wird der entsprechende Furodiazolabkömmling als Nebenprodukt, in einzelnen Fällen allerdings auch in überwiegender Menge oder fast ausschließlich, erhalten, indem Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid wasserentziehend auf noch unverändertes Dihydrazid wirken,



$$RCONHNHCOR-H_2O = RC\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown\ \ O\ \ \diagup\end{matrix}CR,$$

oder vielleicht zunächst nur Ersatz einer Hydroxylgruppe (die tautomere Form zugrunde gelegt) durch Chlor statthat,

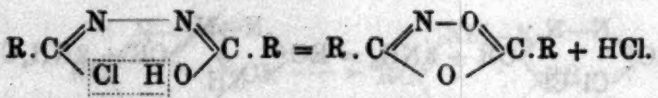


$$R.C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown OH\ HO \diagup\end{matrix}C.R + PCl_5 = POCl_3 + HCl + R.C\begin{matrix}\diagup N-N \diagdown \\ \diagdown Cl\ HO \diagup\end{matrix}C.R,$$

dann Abspaltung von Salzsäure eintritt:

---

[1]) Über weitere Methoden zur Gewinnung von Hydrazin oder Hydrazinderivaten aus Hydroxylamin bezw. Abkömmlingen desselben vergl. Bamberger und Szolayski, „Über die Einwirkung von Luft und Wasser auf β-Benzylhydroxylamin", Ber. 33, 3193 (1900); Behrens, „Zur Kenntnis des Bisnitrosylbenzols und der bei seiner Bildung entstehenden Nebenprodukte", Ann. Chem. 323, 265 (1902); Tafel und Pfeffermann, „Elektrolytische Reduktion von Acetylacetondioxim (Dimethylpyrrazolidin)", Ber. 36, 219 (1903); Wieland, „Bromcyan und Hydroxylamin", Ber. 38, 1445 (1905).

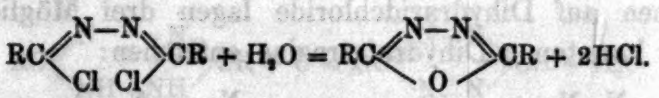


Zur Vermeidung der Furodiazolbildung gelangt daher mit Absicht Phosphorpentachlorid im Überschuß zur Anwendung und soll für möglichst innige Mischung desselben mit dem Hydrazid Sorge getragen werden.

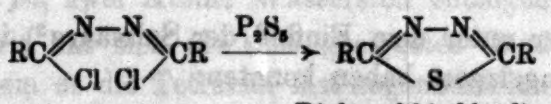
Durch einen Versuch wurde festgestellt, daß Phosphoroxychlorid Dibenzoylhydrazin quantitativ in Diphenylfurodiazol überführt und daß dieses letztere bei Temperaturen bis 200° durch Phosphorpentachlorid nicht angegriffen wird. Thionylchlorid führt die sekundären symmetrischen Säurehydrazide gleicherweise in Furodiazole über.

Die aus den sekundären Hydraziden der aromatischen Säuren gewonnenen Dihydrazidchloride sind schön kristallisierende Körper, die sich auch aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren lassen, andererseits durch große Umsetzungsfähigkeit ausgezeichnet sind.

Sie werden durch längeres Erhitzen mit Wasser oder wäßrigem Alkohol, leichter durch Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Silbernitratlösung in die entsprechenden Furodiazole übergeführt.

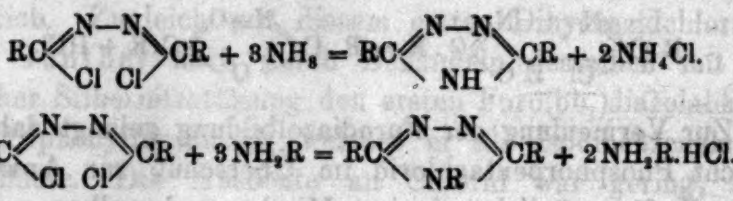


Es gelang nicht, bei Anwendung von Schwefelwasserstoff, auch in alkoholischer Lösung und in der Hitze, die beiden Chloratome im Dibenzhydrazidchlorid durch Schwefel zu ersetzen, dagegen führt Erhitzen mit Phosphorpentasulfid zum Ziel.

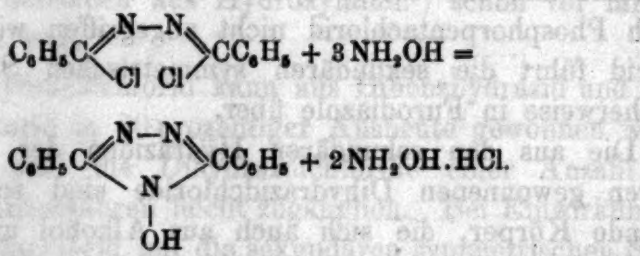


Diphenylthio(bb$_1$)diazol.

Sehr glatt vollzieht sich im allgemeinen die Bildung von Pyrrodiazolen und am Stickstoff substituierten Abkömmlingen derselben beim Erhitzen der Dihydrazidchloride mit Ammoniak und Aminen, sei es in alkoholischer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel, wobei aber zur Bindung der sich abspaltenden Salzsäure stets ein Überschuß der Base angewandt wird.

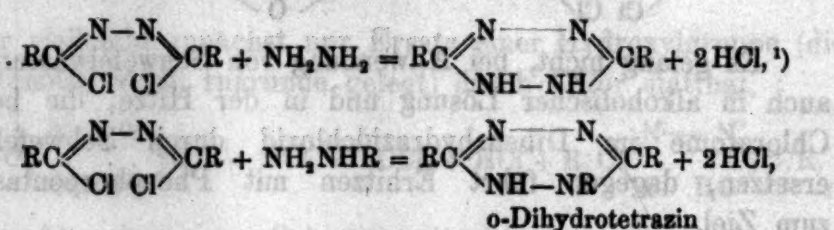


Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzoylhydrazidchlorid führte zu einem Vertreter der bislang noch nicht bekannten n-Oxypyrro(bb_1)diazole, dem n-Oxydiphenylpyrro(bb_1)-diazol:



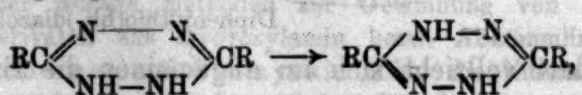
Dasselbe löst sich in Alkalien, gibt, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak versetzt, ein Silbersalz und zeigt die verhältnismäßig große Beständigkeit der Diazolabkömmlinge.

Für die Einwirkung von Hydrazin und substituierten Hydrazinen auf Dihydrazidchloride lagen drei Möglichkeiten vor. Es konnten o-Dihydrotetrazine entstehen:



o-Dihydrotetrazin

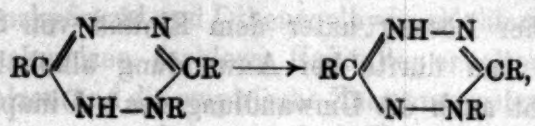
die sich aber unter dem Einfluß der Salzsäure[2]) in s-Dihydrotetrazine umgelagert haben konnten:



---

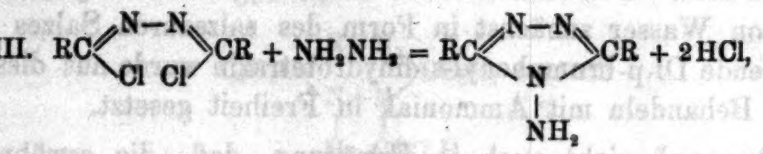
[1]) Die sich abspaltende Salzsäure wird durch den Überschuß der Base gebunden.

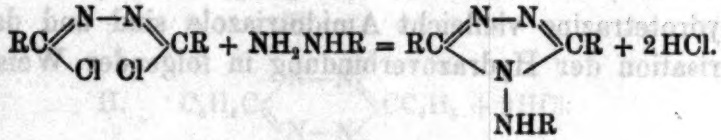
[2]) Vergl. Pinner, Ber. 27, 1004 (1894); Ann. Chem. 297, 237 (1897).



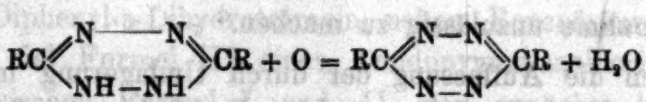
s-Dihydrotetrazin,

oder N-Amidopyrro(bb$_1$)diazole bezw. Substitutionsprodukte derselben:





Die Umsetzung von Dihydrazidchloriden mit Hydrazinhydrat ergab in den bislang untersuchten Fällen stets v-Dihydrotetrazine, die als solche zum Teil durch ihre Identität mit schon von Pinner dargestellten v-Dihydrotetrazinen, allgemein auch durch Oxydierbarkeit zu den entsprechenden Tetrazinen:



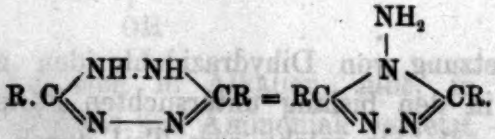
erkannt wurden. Letztere werden daher auch als Nebenprodukt bei der oben erwähnten Darstellung der v-Dihydrotetrazine erhalten, indem diesen, wie Pinner festgestellt hat, außerordentlich leicht schon durch den Luftsauerstoff, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, zwei Atome Wasserstoff entzogen werden.

Amylnitrit hat sich als sehr geeignetes Oxydationsmittel erwiesen, indem es die Tetrazine fast augenblicklich tief gefärbt aus der alkoholischen oder benzolischen Lösung der v-Dihydrotetrazine abscheidet.

Pinner hat gezeigt, daß durch konzentrierte Säuren die v-Dihydrotetrazine in s-Dihydrotetrazine umgelagert werden, wobei zum Teil auch Ersatz der Hydrazidogruppe durch Sauerstoff statthat. Diese Umlagerung scheint sich, wie für Di-p-bromphenyl-v-Dihydrotetrazin festgestellt wurde, besonders leicht

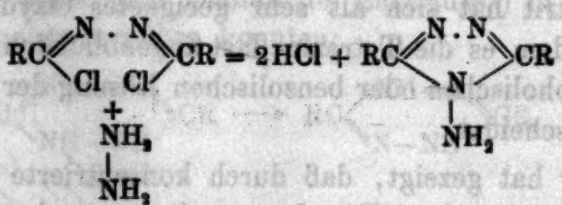
in alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von Salzsäuregas zu vollziehen und dürfte bei Anwendung alkoholischer Salzsäure vielleicht auch die Umwandlung des v-Dinaphtyldihydrotetrazins in das symmetrische Dihydrotetrazin, die Pinner mit wäßriger Salzsäure nicht gelang, was dieser schon auf die völlige Unlöslichkeit desselben in Wasser zurückführt, zu erreichen sein. Das sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser zunächst in Form des salzsauren Salzes abscheidende Di-p-bromphenyl-s-dihydrotetrazin wurde aus diesem durch Behandeln mit Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Pinner[1]) zieht auch in Erwägung, daß „die erwähnten Isodihydrotetrazine vielleicht Amidotriazole sind und daß die Isomerisation der Hydrazoverbindung in folgender Weise verläuft:



„Allein schon die Erwägung, daß alsdann diese Verbindungen sehr stark basische Eigenschaften besitzen müßten (schon die Triazole sind in starken Säuren löslich), scheint mir diese Annahme unzulässig zu machen." —

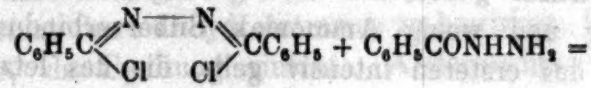
Gegen die Auffassung der durch Umlagerung mit Salzsäure entstehenden, nicht gefärbten Verbindungen als Amidopyrrodiazole läßt sich wohl auch die Umsetzung der Dihydrazidchloride mit Hydrazin ins Feld führen. Denn es wäre nicht einzusehen, weswegen, wenn die umgelagerte Form, wie dies doch der Fall ist, die beständigere ist, sich diese nicht unmittelbar im Sinne der Gleichung:

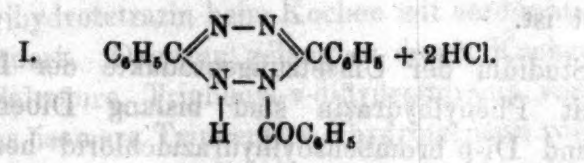


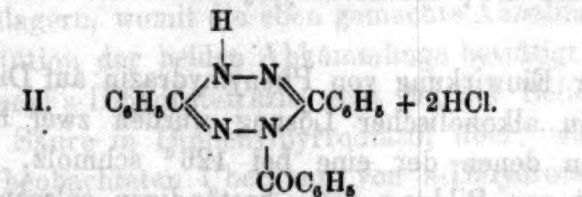
gebildet haben sollte.

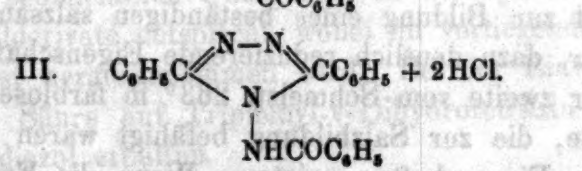
[1]) Ann. Chem. 297, 238 (1897).

Aus Benzhydrazid und Dibenzoylhydrazidchlorid wurden beim Zusammenschmelzen farblose Kristalle erhalten, welche bei 240° schmolzen und die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{16}ON_4$ hatten. Es waren wiederum drei Formeln in Betracht zu ziehen.









Da bei der Spaltung mit Salzsäure im Rohr bei 130° bis 140° Diphenyl-s-Dihydrotetrazin neben Benzoësäure erhalten wurde, fiel Formel III eines Amidopyrrodiazolderivates weg.

Zwischen Formel I und II war zunächst keine Entscheidung zu treffen, da aus dem Benzoylderivat des Diphenyl-v-Dihydrotetrazins bei der Spaltung durch den Einfluß der Salzsäure auf zunächst gebildetes v-Dihydrotetrazin, s-Dihydrotetrazin entstanden sein könnte. Es gelang nun, durch Benzoylierung von v-Dihydrotetrazin das Monobenzoylderivat desselben in Form schön zitronenengelb gefärbter Kristalle zu erhalten, dem also die Formel I zukommen muß und welches nicht identisch ist mit dem durch Einwirkung von Dibenzoylhydrazidchlorid auf Benzhydrazid erhaltenen Produkte. Für dieses letztere kommt also nur die Formel II in Betracht.

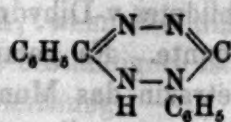
Es scheint demnach bei der Einwirkung von Dibenzoylhydrazidchlorid auf Benzhydrazid bei der gewählten Temperatur von 135° oder unter dem Einfluß der sich abspaltenden Salzsäure, wobei auch die nur schwach (im Vergleich zum Hydrazin)

basische Natur des Benzhydrazids zu berücksichtigen ist, schon Wanderung des einen Wasserstoffatomes stattgefunden zu haben.

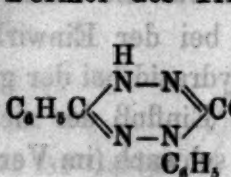
Benzoyldiphenyl-v-Dihydrotetrazin und Benzoyldiphenyl-s-Dihydrotetrazin geben auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak Silberverbindungen, von denen die des ersteren intensiv gelb, die des letzteren rein weiß gefärbt ist.

Zum Studium der Umsetzungsprodukte der Dihydrazidchloride mit Phenylhydrazin sind bislang Dibenzoylhydrazidchlorid und Di-p-brombenzoylhydrazidchlorid herangezogen worden.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzhydrazidchlorid in alkoholischer Lösung wurden zwei Körper gewonnen, von denen der eine bei 126° schmolz, orangegelb gefärbt und zur Bildung eines beständigen salzsauren Salzes befähigt war, dazu deutlich reduzierende Eigenschaften zeigte, während der zweite vom Schmelzp. 263° in farblosen Prismen kristallisierte, die zur Salzbildung befähigt waren und kaum reduzierende Eigenschaften zeigten. Wenn die Formel eines n-Anilidodiphenylpyrro(bb_1)diazols für einen der beiden Körper zunächst auch nicht vollständig ausgeschlossen ist, so machten die eben angeführten Eigenschaften, wie auch die bei Einwirkung von Hydrazin und Benzhydrazid auf Dibenzoylhydrazidchlorid gemachten Erfahrungen die Formel des Triphenyl-v-Dihydrotetrazins



für den Körper vom Schmelzp. 126°. — v-Dihydrotetrazine sind charakteristisch gefärbt, lösen sich in Mineralsäuren und zeigen reduzierende Eigenschaften, — für den Körper vom Schmelzp. 263° die Formel des Triphenyl-s-Dihydrotetrazins,

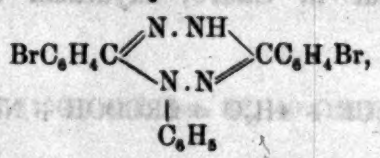


— s-Dihydrotetrazine sind nicht gefärbt, lösen sich schwer in Säuren und zeigen kaum reduzierende Eigenschaften — wahrscheinlich.

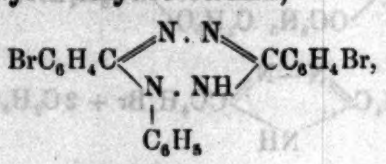
Ein Versuch, durch Erhitzen mit verdünnter wäßriger Salzsäure eine Umlagerung des v-Dihydrotetrazinabkömmlings in das Derivat des s-Dihydrotetrazins zu bewirken, führte nicht zum Ziele, da Spaltung eintrat. Andererseits wurde Triphenyl-s-Dihydrotetrazin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert. Dagegen gelang es durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure, Triphenyl-v-dihydrotetrazin vom Schmelzp. 126° in das isomere Triphenyl-s-dihydrotetrazin vom Schmelzp. 263° umzulagern, womit die eben gemachte Annahme bezüglich der Konstitution der beiden Abkömmlinge bestätigt sein dürfte.

Triphenyl-s-Dihydrotetrazin geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Diphenylpyrrodiazol über, was dem von Pinner[1]) beobachteten Übergang von s-Dihydrotetrazinen in Pyrrodiazolderivate entspricht, wobei im vorliegenden Fall der NC_6H_5-Rest herausgenommen wird. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenyl-v-Dihydrotetrazin wurde Diphenylfurodiazol erhalten.

Aus Phenylhydrazin und Di-p-brombenzhydrazidchlorid in alkoholischer Lösung wurde ein nicht gefärbtes Produkt von der Zusammensetzung des Phenyl-di-bromphenyldihydrotetrazins erhalten, welches sich nach den bislang gemachten Erfahrungen von dem s-Dihydrotetrazin ableiten,



und durch Umlagerung entstanden sein mußte. Es wurde nun versucht, eine solche durch Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel zu vermeiden und dabei in der Tat das gefärbte Phenyldibromphenyl-v-dihydrotetrazin,

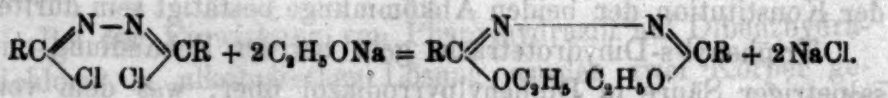


[1]) Ann. Chem. 297, 237 (1897).

gewonnen, welches dann auch durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in das zunächst erwähnte Phenyldibromphenyl-s-dihydrotetrazin umgelagert werden konnte.

Aus Phenylhydrazin und Dihydrazidchloriden entstehen also je nach den Versuchsbedingungen Abkömmlinge des v-Dihydrotetrazins oder s-Dihydrotetrazins, von denen die des ersteren gefärbt sind.

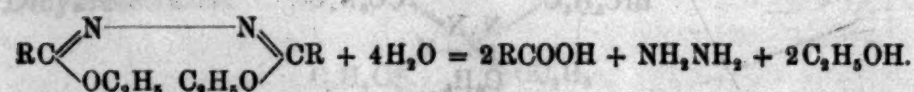
Im Anschluß an die Reihe cyklischer Verbindungen, die ausgehend von den Dihydrazidchloriden gewonnen werden können, sei noch der Umsetzung derselben mit Natriumalkoholaten unter Bildung von Dihydrazidoäthern Erwähnung getan.



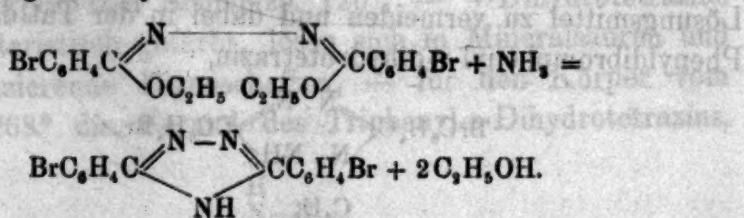
Dieselbe vollzieht sich beim Kochen in alkoholischer Lösung.

Günther[1]) sagt in einer Anmerkung über einen Versuch, das Chlorid mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen, „alkoholische Kalilauge nimmt Chlor heraus, dafür scheint nach einer annähernd stimmenden Analyse die Oxäthylgruppe einzutreten".

Die Hydrazidoäther sind gut kristallisierende, sehr beständige Körper. Sie werden durch Mineralsäuren erst bei höherer Temperatur in Säure, Hydrazin und Alkohol gespalten.



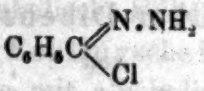
Alkoholisches Ammoniak wirkt im Bombenrohr bei 200° unter Bildung von Pyrrodiazol ein.



[1]) Ann. Chem. **252**, 60 (1889).

Die Hydrazidoäther entsprechen den Imidoäthern. Ob die bei diesen durch Erhitzen auf höhere Temperatur oder mit überschüssigem Jodalkyl bewirkte Umlagerung in Säurederivate substituierter Amine[1]) sich auf die Dihydrazidoäther übertragen läßt, ist noch nicht festgestellt.

Unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, Benzhydrazidchlorid,



aus Benzhydrazid darzustellen, analog der Bildungsweise von Benzimidchlorid aus Benzamid, ergaben im wesentlichen Diphenylpyrrodiazol

wohl entstanden aus zunächst gebildetem symmetrischen Dihydrotetrazin.

Außerdem gelang es, einen phosphorhaltigen Körper herauszuarbeiten, dessen Analysenzahlen auf die Formel $C_{21}H_{19}N_6O_3P$ stimmende Zahlen ergab. Die Bildung desselben ist wohl im Sinne der Gleichung:

$$PCl_5 + 3C_6H_5CONHNH_2 = \begin{matrix} C_6H_5CONHN \\ C_6H_5CONHN \\ C_6H_5CONHNH \end{matrix}\!\!>\!P + 5HCl$$

zu erklären.

---

[1]) Ber. 33, 1467 (1900) und Ber. 32, 40 (1899); Am. Chem. Journ. 21, 185 (1899).

61. Über die Überführung von Hydrazinabkömmlingen in heterocyklische Verbindungen;

von

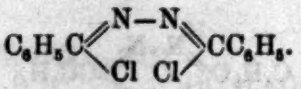
R. Stollé.

XX. Abhandlung: Über Dibenzoylhydrazidchlorid;

von

Karl Thomä.[1])

Dibenzoylhydrazidchlorid,



Bei 100° getrocknetes und gepulvertes Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) wurde mit ebenfalls fein gepulvertem Phosphorpentachlorid (3—4 Mol.) in einem trockenem Erlenmeyerkolben gut gemischt und im Luftbad erwärmt. Bei etwas über 110° trat lebhafte Gasentwicklung ein, welche nach 15—20 Minuten beendet war. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde in Äther gelöst und nnter guter Kühlung mit kleinen Eisstücken behandelt, um nicht in Reaktion getretenes Phosphorpentachlorid und das gebildete Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, bis der Geruch nach Phosphoroxychlorid verschwunden war, dann eingedunstet. Das Chlorid schied sich in grünlichen Krusten ab und wurde durch Umkristallisieren aus Äther rein erhalten. Aus den Mutterlaugen wurde bei weiterem Einengen zunächst noch Chlorid in groben Kristallen und dann Diphenylfurodiazol in langen weißen Nadeln vom Schmelzp. 137° gewonnen.

Die Ausbeuten an reinem Dibenzoylazichlorid betrugen im günstigsten Falle aus 20,0 g Dibenzoylhydrazin 16,0 g.

0,2070 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 14° und 744 mm Druck.

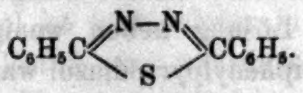
	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	10,11	10,24 %.

[1]) Inaug.-Diss., Heidelberg 1904, J. Hörning.

Dibenzoylhydrazidchlorid schmilzt bei 123°, löst sich leicht in Äther, weniger leicht in Petroläther und in kaltem Alkohol; in heißem Alkohol ist es leicht löslich und kristallisiert aus demselben ohne Zersetzung in kleinen Prismen. In Wasser ist es unlöslich und wird durch dasselbe bei längerem Kochen zersetzt unter Bildung von Diphenylfurodiazol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist wenig intensiv gefärbt. Dibenzhydrazidchlorid reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht, ebensowenig Fehlingsche Lösung. Die alkoholische Lösung gibt in der Kälte mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag, beim Erhitzen jedoch entsteht, wie Günther[1]) schon festgestellt hat, neben Chlorsilber die Silbernitratdoppelverbindung des Diphenylfurodiazols, welche bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol heiß gelöst bleibt und, durch Filtrieren vom Chlorsilber getrennt, beim Erkalten rein vom Schmelzp. 275° erhalten wird.

Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Dibenzhydrazid wird in fast quantitativer Ausbeute Diphenylfurodiazol gewonnen; Bildung von Dibenzhydrazidchlorid konnte nicht festgestellt werden.

Diphenylthiodiazol,



In eine konzentrierte alkoholische Lösung des Dibenzoylhydrazidchlorids wurde sowohl in der Kälte, wie in der Hitze, Schwefelwasserstoff eingeleitet, ohne daß irgendwelche Umsetzung eingetreten wäre. Das Chlorid wurde dann mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff in der Bombe auf 130° 6 Stunden lang erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war starker Druck und deutlicher Merkaptangeruch wahrzunehmen und es hatten sich lange Nadeln vom Schmelzp. 89°, Hydrazinchlorhydrat, abgeschieden, die als solches noch durch Überführung in Benzalazin festgestellt wurden. Diphenylthiodiazol konnte nicht nachgewiesen werden.

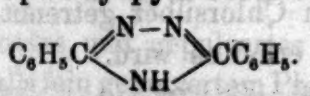
[1]) Ann. Chem. 252, 58 (1889).

Die Überführung des Dibenzoylhydrazidchlorids in Diphenylthiodiazol gelang dagegen durch Erhitzen desselben mit der dreifachen Menge Phosphorpentasulfid im Vakuum. Das Gemisch erweichte unter Gasentwicklung und wurde etwa 20 Minuten lang auf 200° erwärmt. Die erkaltete Masse wurde mit verdünnter Natronlauge digeriert und der Rückstand aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle mehrfach umkristallisiert, wobei das gebildete Diphenylthiodiazol rein in den Fischschuppen ähnlich glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 141°—142° erhalten wurde.

0,3854 g Substanz gaben 38,8 ccm N bei 21° und 763 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S$:	Gefunden:
N	11,76	11,52 %.

Diphenylpyrrodiazol,



Ammoniak wirkt auf eine alkoholische Lösung von Dibenzoylazichlorid weder in der Kälte noch bei Siedehitze ein.

Trockenes Ammoniak wurde in eine am Rückflußkühler siedende konzentrierte Lösung des Chlorids $^1/_2$ Stunde lang eingeleitet. Beim Erkalten schied sich unverändertes Dibenzoylhydrazidchlorid aus; weitere Mengen desselben konnten beim Einengen der Lösung neben wenig Diphenylfurodiazol gewonnen werden. Diphenylpyrrodiazol war nicht nachzuweisen. Auch auf geschmolzenes Dibenzoylhydrazidchlorid war Ammoniak ohne Einwirkung.

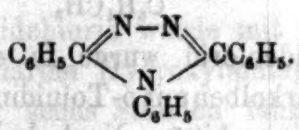
Diphenylpyrrodiazol wird dagegen erhalten, wenn man Ammoniak in alkoholischer Lösung unter Druck und bei höherer Temperatur auf Dibenzoylhydrazidchlorid einwirken läßt.

2,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden mit alkoholischem Ammoniak 6 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei fast vollständige Lösung eintrat. Das alkalische Filtrat wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das ausgefällte Diphenylpyrrodiazol[1]) aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 189°. Ausbeute 1,2 g.

[1]) Vgl. Pinner, Ann. Chem. 297, 255 (1897).

Der in Natronlauge unlösliche Teil bestand aus Diphenylfurodiazol.

Triphenylpyrrodiazol,



Dibenzoylhydrazidchlorid (1 Mol.) wurde mit Anilin (4 Mol.) in einem Erlenmeyerkolben im Luftbade auf 170° eine halbe Stunde lang erhitzt. Das erkaltete ölige Reaktionsprodukt wurde wiederholt mit verdünnter Salzäure behandelt, um das überschüssige Anilin in Lösung zu bringen. Der Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Triphenyltriazol schmolz bei 292°.[1]) Die Ausbeute war fast ganz quantitativ.

0,1570 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.
0,2584 g Substanz gaben 0,7660 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

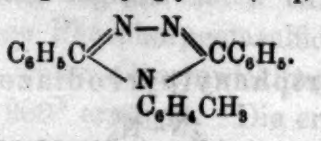
	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	80,80	80,84 %
H	5,10	5,33 „
N	14,13	14,14 „.

Triphenyltriazol ist sehr schwer in kaltem, etwas besser in heißem Alkohol löslich, fast unlöslich in Äther und Wasser. Aus Alkohol kristallisiert es in feinen glänzenden farblosen Nädelchen, welche sich beim Absaugen verfilzen. Es ist beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keine Trübung. Beim Kochen löst sich Triphenyltriazol in Mineralsäuren. Eine heiße Lösung desselben in konzentrierter Salzsäure schied beim Erkalten kleine Kristalle aus, die, wie saure Reaktion und der beim Schütteln mit Wasser leicht nachzuweisende Salzsäuregehalt zeigten, das salzsaure Salz des Triphenyltriazols darstellten.

---

[1]) Ohne Korrektur. Pellizzari u. Alciatore, Gazz. chim. **31**, II, 130 (1901), die Triphenylpyrrodiazol durch Erhitzen von Dibenzhydrazid mit Benzanilid oder Anilin darstellten, geben als Schmelzpunkt 304°—305° an.

n-Tolyldiphenylpyrro(bb$_1$)diazol,



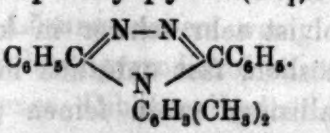
Dibenzoylhydrazidchlorid wurde in einem mit Kühlrohr versehenen Erlenmeyerkolben mit o-Toluidin auf 200° im Luftbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige o-Toluidin mit verdünnter Salzsäure entfernt und das gebildete Diphenyltolylpyrrodiazol unter Zusatz von Tierkohle mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 184°.

0,3430 g Substanz gaben 41,7 ccm N bei 19° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	13,50	13,73 %.

Diphenyltolyltriazol kristallisiert aus Alkohol in kleinen Schüppchen, welche sich kaum in Wasser und Äther lösen. Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, feine Nädelchen aus, welche Silber enthalten und unter Gasentwicklung bei 278° schmelzen.

n-Xylyldiphenylpyrro(bb$_1$)diazol,



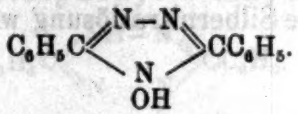
Auf analoge Weise wie Tolyldiphenylpyrro(bb$_1$)diazol wurde Xylyldiphenylpyrro(bb$_1$)diazol durch Einwirkung von Dibenzhydrazidchlorid auf Xylidin gewonnen und stellte nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle feine seidenglänzende, sich verfilzende Nädelchen dar, welche bei 252° schmelzen.

0,1390 g Substanz gaben 15,6 ccm N bei 12° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N	12,95	13,11 %.

Xylyldiphenylpyrro(bb$_1$)diazol löst sich in Alkohol, dagegen kaum in heißem Wasser und Äther. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag.

n-Oxydiphenylpyrro(bb$_1$)diazol,



Dibenzoylhydrazidchlorid wurde mit Hydroxylamin (durch Destillation von tertiärem Hydroxylaminphosphat erhalten) in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, die Flüssigkeit färbte sich dabei schwach rosa. Die erkaltete Lösung wurde zur Trennung von salzsaurem bezw. unverändertem Hydroxylamin in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei eine kleine Menge Diphenylfurodiazol ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die entstandene Ausscheidung mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben wurden farblose Prismen erhalten, welche nach dem Kristallisieren aus wenig absolutem Alkohol bei 185°—186° schmolzen.

0,1376 g Substanz gaben bei 13° und 749 mm Druck 21,1 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N	17,72	17,86 %.

n-Oxy-Diphenylpyrro(bb$_1$)diazol löst sich kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, Äther und Benzol, ebenso in verdünnten Alkalien und Ammoniak und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt.

Silbernitratlösung erzeugt eine Trübung, auf Zusatz von wenig Ammoniak[1]) einen weißen Niederschlag, der im Über-

[1]) Wenn man bei der Prüfung auf Bildung eines Silbersalzes in alkoholischer Lösung unter Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischen Ammoniaks arbeitet, so sei darauf hingewiesen, daß schon alkoholische Silbernitratlösung allein auf Zusatz von wenig alkoholischem Ammoniak einen weißen kristallinischen, in Wasser spielend löslichen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2NO_3$ gibt.

0,2207 g Substanz ergaben 0,1166 g Ag.

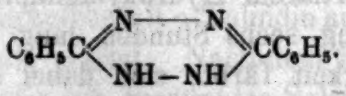
Die aus 0,3116 g Substanz mit KOH in Freiheit gesetzte Menge Ammoniak erforderte zur Neutralisation 29,9 ccm $\frac{n}{10}$-HCl.

	Berechnet für $Ag(NH_3)_2NO_3$:	Gefunden:
Ag	52,87	52,83 %
NH_3	16,72	16,37 „.

Das Salz ist schon von Mitscherlich, Pogg. Ann. 9, 413, aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak, dann auch von

schuß von Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure löslich ist. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch beim Kochen nicht verändert.

Diphenyl-v-dihydrotetrazin,



5,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 3,0 g Hydrazinhydrat eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Flüssigkeit nahm nach kurzem Erwärmen eine rote Färbung an, welche bei längerem Erhitzen intensiver wurde. Nach dem Erkalten schieden sich orangefarbene wollige Nadeln ab. Beim Einengen des Filtrats wurde noch eine kleine Menge derselben gewonnen; sie zeigten, aus Aceton umkristallisiert, den Schmelzpunkt 192° des zuerst von Pinner[1]) dargestellten Diphenyl-v-dihydrotetrazins. Die vereinigten rotgefärbten Mutterlaugen wurden in Wasser gegossen, wobei das gebildete salzsaure Hydrazin in Lösung ging. Der aus Diphenyltetrazin und Diphenylfurodiazol bestehende Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und zur Abscheidung des Diphenylfurodiazols mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Die gebildete Doppelverbindung zeigte den Schmelzp. 275°. Das Filtrat wurde wiederum in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Diphenyltetrazin aus Alkohol umkristallisiert und so in blaurot gefärbten Prismen vom Schmelzp. 192° erhalten.

Die Ausbeute an Diphenyl-v-Dihydrotetrazin betrug 1,6 g und an Diphenyltetrazin (offenbar durch Oxydation von zunächst gebildetem Dihydrotetrazin entstanden) 1,2 g.

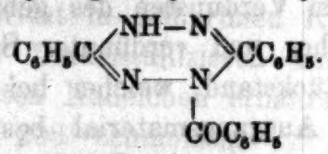
0,2674 g Diphenyl-v-Dihydrotetrazin gaben bei 18° und 749,5 mm Druck 55,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4$:	Gefunden:
N	23,73	23,65 %

Hantzsch, Z. f. anorg. Ch. 19, 105, aus einer Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit Ammoniak, aber anscheinend nicht ganz rein, erhalten worden. R. Stollé.

[1]) Ann. Chem. 297, 258 (1897).

Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin,



Gleiche Teile Dibenzoylhydrazidchlorid und Benzhydrazid wurden fein gepulvert und innig gemischt in einem weiten Reagensglas im Ölbad erhitzt. Das Gemisch begann bei 100° zu schmelzen; bei weiterem vorsichtigen Steigern der Temperatur entwickelten sich sauer reagierende Dämpfe. Zwischen 130°—135° wurde die geschmolzene Masse wieder fest und die Gasentwicklung hörte auf. Das erkaltete Reaktionsprodukt löste sich beim Behandeln mit heißem Alkohol vollständig. Beim Erkalten schied sich eine schwammige Substanz ab, welche bei 235° schmolz und als Dibenzoylhydrazin erkannt wurde. Aus den Mutterlaugen wurden durch fraktionierte Kristallisation farblose durchscheinende Kristalle erhalten, welche nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 240° schmolzen.

0,1740 g Substanz gaben 24,8 ccm N bei 17° und 752 mm Druck.
0,3194 g Substanz gaben 0,8632 g CO_2 und 0,1510 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
C	74,12	73,71 %
H	4,71	5,29 „
N	16,47	16,36 „.

Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin löst sich in Alkohol, schwer in Äther, und etwas in heißem Wasser, leichter in verdünnten Alkalien und Ammoniak. Die Lösung in wenig Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Ebenso gibt die alkoholische Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak versetzt einen Niederschlag, der sich sowohl beim Erwärmen wie auf Zusatz von mehr Ammoniak löst.

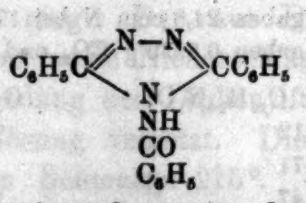
Monobenzoyldiphenyl-s-dihydrotetrazin wurde bei vierstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 130° nicht angegriffen. Dagegen trat Spaltung bei längerem Erhitzen mit alkoholisch wäßriger Salzsäure auf 130°—140° im geschlossenen Rohr ein.

Der Bombeninhalt war nach dem Öffnen flüssig, erstarrte jedoch teilweise beim Verdunsten des gebildeten Chloräthyls. Auf Zusatz von Äther und verdünnter Salzsäure wurde bis auf einen kleinen Rückstand, welcher bei 237° schmolz und aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand, alles gelöst. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt.

Aus der salzsauren Lösung wurde durch Ammoniak ein flockiger Niederschlag gefällt, welcher aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 258° und die Eigenschaften des Diphenyl-s-dihydrotetrazins zeigte.

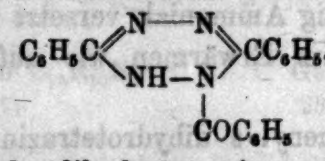
Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt und letztere angesäuert, wobei sich Benzoësäure vom Schmelzpunkt 120° abschied. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung wurde dann noch etwas nicht angegriffenes Monobenzoyl-s-diphenyldihydrotetrazin erhalten.

Die Spaltung in Benzoësäure und Diphenyl-s-Dihydrotetrazin stellt die Konstitution der durch Einwirkung von Dibenzoylazichlorid auf Benzylhydrazid gewonnenen Verbindung sicher, da damit die Formel eines n-Amidopyrrodiazolderivats



ausgeschlossen ist und andererseits das Benzoylderivat des Diphenyl-v-dihydrotetrazins nicht vorliegen kann; dieses wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenyl-v-dihydrotetrazin gewonnen und zeigt durchaus verschiedene Eigenschaften.

Monobenzoyldiphenyl-v-dihydrotetrazin,



0,5 g Diphenyl-v-dihydrotetrazin wurden in Benzol mit 0,6 g Benzoylchlorid und 1,0 g calcinierter Soda 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Diphenyldihydrotetrazin löste sich langsam, wobei die orangegelbe Farbe

in Gelbgrün überging. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich das Benzoylderivat in gelbgrünen Kristallen ab, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol in schön zitronengelb gefärbten Nädelchen erhalten wurden und unter Gasentwicklung bei 208° schmolzen.

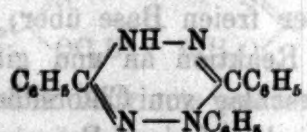
0,1014 g Substanz gaben 14,18 ccm N bei 12° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_4$:	Gefunden:
N	16,47	16,62 %

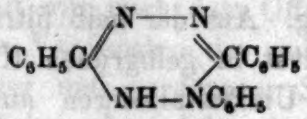
Monobenzoyldiphenyl-v-dihydrotetrazin ist in Benzol und Alkohol löslich, weniger in Äther, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Es liefert in alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung eine intensiv gelbgefärbte Silberverbindung, welche sich in überschüssigem Ammoniak löst. Ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung wurden auch in der Wärme nicht reduziert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylhydrazidchlorid.

10,0 g Dibenzoylhydrazidchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 12,0 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach rot färbte. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung glänzende Blättchen ab, welche aus salzsaurem Phenylhydrazin bestanden. Das Filtrat wurde mit Äther und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis letztere eine gelblich gefärbte Trübung erzeugte. Die wäßrige Schicht wurde im Scheidetrichter abgelassen und enthielt noch salzsaures Phenylhydrazin. Auf weiteren Zusatz von verdünnter Salzsäure entstanden mehr oder weniger stark gefärbte Ausscheidungen, welche durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in das bei 263° schmelzende nicht gefärbte Triphenyl-s-dihydrotetrazin



und das bei 180° schmelzende schwach gelbgefärbte salzsaure Salz des Triphenyl-v-dihydrotetrazins



zerlegt wurden.

Triphenyl-s-dihydrotetrazin ist unlöslich in Wasser, wenig in verdünnten Säuren und ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung und wenig Ammoniak versetzt, einen weißen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Fehlingsche Lösung wird bei längere Zeit andauerndem Kochen reduziert. Schmelzp. 263°.

0,1674 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 19° und 755 mm Druck.
0,2032 g Substanz gaben 0,5758 g CO_2 und 0,0998 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4$:	Gefunden:
C	76,92	77,28 %
H	5,13	5,50 „
N	17,95	17,93 „.

Triphenyl-s-dihydrotetrazin wird durch kochende, verdünnte Salzsäure nicht verändert, was dem Verhalten der s-Dihydrotetrazine entspricht, durch salpetrige Säure dagegen in Diphenylpyrrodiazol übergeführt.

2,0 g desselben wurden in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, wobei sich die Flüssigkeit gelbbraun färbte. Nach dem Einengen derselben schieden sich schwach gelbgefärbte wollige Nädelchen ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblos und vom Schmelzp. 189° des Diphenylpyrrodiazols erhalten wurden.

0,2056 g Substanz gaben 32,95 ccm N bei 11° und 760 mm Druck.

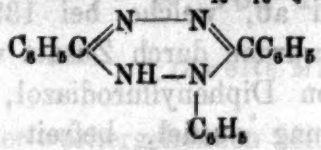
	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	19,00	19,11 %.

Das salzsaure Salz des Triphenyl-v-dihydrotetrazins ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und in kaltem Wasser, beim Kochen mit Wasser geht die reingelbe Farbe in das Orangegelb der freien Base über, das Wasser nimmt dabei deutlich saure Reaktion an und gibt, mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag von Chlorsilber.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Salz in Alkohol gelöst und die erkaltete Lösung in viel wäßriges Ammoniak gegossen. Der entstandene gelbe Niederschlag

wurde abfiltriert und aus Alkohol, welcher bis zur Trübung mit Wasser verdünnt wurde, in feinen goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 126° erhalten.

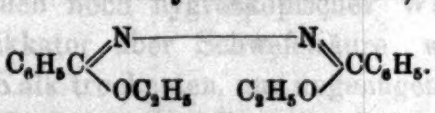
0,0864 g Substanz gaben 13,6 ccm N bei 15° und 752 mm Druck.
0,1116 g Substanz gaben 0,3132 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4$:		Gefunden:
		
C	76,92	76,77 %
H	5,13	5,34 „
N	17,95	18,94 „.

Triphenyl-v-dihydrotetrazin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; bildet mit verdünnten Mineralsäuren Salze. Die alkoholische Lösung wird durch alkoholische Silbernitratlösung reduziert. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung ein und es läßt sich Hydrazin in der Lösung nachweisen. Dagegen läßt sich Triphenyl-v-dihydrotetrazin durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Triphenyl-s-dihydrotetrazin überführen.

0,4 g wurden in Alkohol gelöst und Salzsäuregas ohne zu kühlen eingeleitet. Die gelbgefärbte alkoholische Lösung wurde zwei Tage am Rückflußkühler gekocht, wobei Entfärbung eintrat, dann in Wasser gegossen. Der sich ausscheidende weiße Körper zeigte, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 263° und die Eigenschaften des Triphenyl-s-dihydrotetrazins. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung des Triphenyl-v-dihydrotetrazins unter Bildung von Diphenylfurodiazol.

Dibenzhydrazidoäther,



0,83 g metallischen Natriums wurden in möglichst kleine Stücke zerschnitten, in trockenen Äther gebracht und die zur Bildung von Alkoholat nötige Menge absoluten Alkohols zugegeben; die Mischung wurde alsdann im Wasserbade so lange

am Rückflußkühler erhitzt, bis die Alkoholatbildung beendet war. Zu derselben wurden 5,0 g fein zerriebenes Dibenzoylhydrazidchlorid hinzugefügt und die Mischung so lange gekocht, bis dieselbe nur noch schwach alkalische Reaktion zeigte. Die Flüssigkeit wurde heiß von dem gebildeten Chlornatrium abfiltriert. Nach dem Erkalten schieden sich lange Nadeln von Diphenylfurodiazol ab, welche bei 132°—134° schmolzen. Die Mutterlaugen wurden durch Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung von Diphenylfurodiazol, welches als Silbernitrat-Doppelverbindung ausfiel, befreit und das Filtrat in Wasser gegossen. Der entstandene Niederschlag wurde in Äther gelöst. Bei langsamem Verdunsten desselben wurden gut ausgebildete farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt 83°—84° erhalten.

0,2122 g Substanz gaben 17,3 ccm N bei 12° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
N	9,46	9,67 %.

Dibenzoylhydrazidoäther löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Silbernitrat erzeugt in alkoholischer Lösung keine Veränderung, auch beim Kochen nicht.

Er ist sehr beständig gegen Wasser und wird selbst durch mehrstündiges Kochen nicht zersetzt.

Über die Zusammensetzung des Chlorkalks;

von

W. von Tiesenholt.

(Zweite Mitteilung.)

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, daß der Chlorkalk das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Ätzkalk und Chlor nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftharpoons Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

ist, analog der Reaktion zwischen Chlor und einer Ätznatronlösung. Dabei muß aber eine vorläufige Hydrolyse des Chlors, nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

angenommen werden, was mit den Beobachtungen von Lunge und Schäppi[2]) in Widerspruch stand. Nach ihrer Untersuchung nämlich bildet sich eine bleichende Verbindung schon bei der Einwirkung von völlig trockenem Chlor auf unvollkommen gelöschten Kalk, mit einem nur 6,5 % betragendem Wassergehalt, statt dem Gehalt von 24,32 % Wasser, der von der Formel $Ca(OH)_2$ oder $CaO.H_2O$ verlangt wird. Dieser Widerspruch ist inzwischen durch die Arbeit von F. Winteler[3]) aufgeklärt; nach seinen Versuchen ist trockenes Chlor auf gelöschten und bei 120° getrockneten Kalk vollkommen ohne Einwirkung; die Bildung von Chlorkalk aber in den Versuchen von Lunge und Schäppi läßt sich nach seiner Meinung durch ein ungleichmäßiges Ablöschen des Kalkes erklären, wobei einzelne Partikel ungelöscht bleiben, andere, außer dem Hydratwasser, auch noch hygroskopisches Wasser enthalten, welches im Exsikkator über Schwefelsäure, wie Lunge und Schäppi ihren Kalk trockneten, nur ungenügend ausgeschieden wird. Die einmal eingetretene Reaktion liefert nach der oben

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 512.
[2]) Dingl. polyt. Journ. **237**, 63.
[3]) Z. f. anorg. Chem. **33**, 161 (1903).

gegebenen Gleichung neue Mengen Wasser und wird auf diese Weise immer energischer.[1])

Die gegenwärtige Mitteilung enthält einige Daten und Angaben zur Erläuterung und näheren Begründung der Reaktionen, welche in der vorhergehenden Mitteilung angeführt waren, soweit es bei so komplizierten Gemischen und Reaktionen, wie wir sie im Chlorkalk und in den Hypochloriten haben, zu tun möglich war.

Einwirkung der Kohlensäure auf Gemische von Lithiumhypochlorit mit Chlorlithium und Chlorcalcium.

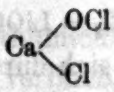
Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt war, wirkt Kohlensäure auf ein Gemisch von Calciumhypochlorit mit Chlorcalcium in derselben Weise, wie auf Chlorkalk ein, d. h. sie scheidet Chlor aus, welches sich durch gegenseitige Zersetzung von unterchloriger Säure und Chlorcalcium bildet; da die freie unterchlorige Säure durch Hydrolyse des Calciumhypochlorits entsteht, ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit eine unumgängliche Bedingung der Reaktion, während die Kohlensäure bloß das Calciumhydroxyd, welches sich nach der Gleichung:

$$2HClO + CaCl_2 = Ca(OH)_2 + 2Cl_2$$

bildet, neutralisiert und dadurch die Ausscheidung des Chlors fördert. Von Interesse war es nun, diese Reaktion an einem einatomigen Metall zu wiederholen, da Lunge in seinen Arbeiten besonders hervorhebt, daß nur zweiwertige und überhaupt mehrwertige Metalle die Fähigkeit besitzen, Bleichverbindungen zu bilden, das Produkt aber der Einwirkung von Chlor auf Lithiumhydroxyd aus einem Gemisch zweier Salze, des Lithiumhypochlorits und des Lithiumchlorids, besteht und sich von Chlorkalk, einem homogenen Körper von der Zusammensetzung

---

[1]) Nach Karez (Chem. Centr. 1898, I, 434) kann Ätzkalk außer dem Hydratwasser noch ein Molekül Kristallwasser, nach der Formel $Ca(OH)_2.H_2O$, enthalten, das bei 60°—70°, zum Teil auch bei gewöhnlicher Temperatur, abgeschieden wird. Vielleicht ist im gegebenen Falle eben dieses Kristallwasser in Frage zu stellen.



durch die Reaktion mit Kohlensäure wesentlich unterscheidet.

Die bezüglichen, mit Lithium angestellten Versuche gaben keine so guten Resultate, wie beim Calcium; weiter unten sind aber Versuche mit Gemischen von Lithiumhypochlorit mit Calciumchlorid angeführt, welche für den Charakter der Reaktion ebenso beweisend sind.

Lithiumhypochlorit oder richtiger, sein Gemisch mit Lithiumhydroxyd und geringen Mengen Lithiumchlorid und Lithiumchlorat, wurde durch Bearbeitung von Lithiumhydroxyd mit gasförmigem Chlormonoxyd dargestellt. Wie auch bei der Bildung von Bleichlithion aus Chlor und Lithiumhydroxyd in den Versuchen von Kraut[1]), werden die besten Resultate bei Lithiumhydroxyd mit einem Gehalt von 8—10 % Kristallwasser (außer dem Hydratwasser) erhalten. Die Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet, und da nach der Gleichung:

$$2\,LiOH + Cl_2O = 2\,LiOCl + H_2O$$

eine Wasserausscheidung dabei stattfindet, erhält man das Reaktionsprodukt als eine feuchte, nach dem Erkalten zusammengebackene Masse, die sich nur mit Mühe aus dem Rohre entfernen läßt. Die Umwandlung des pulverigen Lithiumhydroxydes in diese kompakte Masse ist auch wahrscheinlich der Grund dafür, daß die Reaktion nicht bis zu Ende geht, sondern mit der Zeit immer schwächer wird. 10 g Lithiumhydroxyd wurden gewöhnlich etwa $1^1/_2$ Stunden lang mit einem Strom Chloroxyd bearbeitet, das Reaktionsprodukt auf mehrere Tage in einen Exsikkator über Schwefelsäure zum Trocknen gestellt, zu einer gleichartigen Masse gemischt und zerrieben und der Analyse unterworfen. Gewöhnlich enthielt das Produkt gegen 40 % bleichenden Chlors, entsprechend gegen 20 % Chlor in Form von Hypochlorit oder etwa 33 % des bezüglichen Salzes, — die übrigen 67 % waren Wasser, Lithiumchlorid, Lithiumchlorat und Lithiumhydroxyd. Die Bildung von Lithiumchlorid läßt sich zum Teil durch eine Beimengung von Chlor im Chloroxyd erklären, welches auf das Lithion nach der Gleichung:

[1]) Ann. Chem. 214, 354.

$$2LiOH + Cl_2 = LiOCl + LiCl$$

einwirkt, zum Teil bildet es sich durch Zersetzung von Lithiumhypochlorit in Gegenwart von überschüssigem Alkali nach der Gleichung:

$$3LiOCl = 2LiCl + LiClO_3.$$

In einigen Fällen war der Gehalt an Lithiumchlorid geringer, als er entsprechend dem Gehalt an Lithiumchlorat, nach der eben angeführten Gleichung, sein sollte, was sich durch eine Nebenreaktion nach der Gleichung:

$$2LiCl + Cl_2O + H_2O = 2LiOH + 2Cl_2,$$

wie weiter unten gezeigt sein wird, erklären läßt.

Ein größerer Gehalt an Lithiumhypochlorit im Reaktionsprodukt könnte durch wiederholtes Durchleiten von Chloroxyd, nach jedesmaligem vorhergehendem Trocknen der Masse, erreicht werden, ich unterließ aber es zu tun, da die Beimengungen auf die nachher zu untersuchenden Reaktionen keinen merklich störenden Einfluß ausübten, ohne Alkaliüberschuß aber das Produkt weniger beständig werden mußte.

Die Ausscheidung von Chlor aus festen Gemischen von Metallchloriden und Hypochloriten geht nur in Gegenwart von Wasser vor sich, unter Bildung von Lösungen in den Berührungsstellen der Salze; daher wird die Reaktion durch Erwärmen gefördert und verlangt eine allmähliche Ausscheidung des Kristallwassers. Lithiumhypochlorit und Lithiumchlorid genügen den Bedingungen, welche zur Chlorausscheidung erforderlich sind, augenscheinlich nicht, wie auch Lunge und Naef in ihren Versuchen der Einwirkung von Kohlensäure auf Bleichlithion, das Reaktionsprodukt von Chlor auf Lithiumhydroxyd gefunden haben.[1]) Ebenso wie beim Bleichlithion wurde aus einem künstlichen Gemisch von Lithiumhypochlorit mit Lithiumchlorid (letzteres mit einem Gehalt von etwas weniger als 1 Mol. Kristallwasser) bei den verschiedensten Versuchsbedingungen, in den Temperaturgrenzen zwischen Zimmertemperatur und 100°, beim Durchleiten von feuchter oder trockner Kohlensäure, nur höchst unbedeutende Mengen Chlor ausgeschieden, die Hauptmenge aber des Lithiumhypochlorits zersetzte sich unter Sauerstoffentwicklung und zum

[1]) Ann. Chem. 219, 147.

Teil unter Bildung von Lithiumchlorat, so daß im Rückstande beinahe kein Hypochlorit verblieb. Die Versuchsbedingungen zur Zersetzung nach der Gleichung:

$$LiOCl + LiCl + CO_2 = Li_2CO_3 + Cl_2$$

aufzufinden, ist mir nicht gelungen.

Man konnte vermuten, daß bei Anwendung eines anderen Chlorides, bei welchem die Bedingungen der Kristallwasserausscheidung günstiger sind, als beim Lithiumchlorid, die Reaktion die gewünschte Richtung nehmen würde. Zu diesen Chloriden gehört vor allem Calciumchlorid, und darauf sein nächstes Analogon, das Strontiumchlorid, umsomehr, als das Strontiumhydroxyd, mit einem Wassergehalt von 20%, nach Lunge und Naef[1]) bei der Bearbeitung mit Chlor ein Bleichsalz gibt, welches nach seinen Eigenschaften dem Chlorkalk näher steht, als die analogen Verbindungen aller anderen Metalle. Aber auch in Gemischen von Calciumchlorid mit Lithiumhypochlorit gelang es mir nicht, so befriedigende Resultate zu erhalten, wie in seinen Gemischen mit Calciumhypochlorit.

Nach einigen Vorversuchen erwiesen sich am geeignetsten ein Calciumchlorid mit einem Wassergehalt von 26,31% (etwas mehr, als 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Calciumchlorid) und eine Temperatur von 100°—110°. Das angewandte Lithiumhypochlorit gab 35,18% bleichendes Chlor und enthielt folglich 17,59% Chlor in Form von HClO[2]), sodann 5,57% HCl, 3,51% $HClO_3$, oder, mit anderen Worten, hatte das Präparat folgende Zusammensetzung: 29,02% LiOCl, 6,68% LiCl, 8,19% $LiClO_3$ und 56,11% (Differenz) H_2O, LiOH und Li_2CO_3 (Beimengung im Lithiumhydroxyd). 1 T. dieses Präparats wurde mit 2 T. Calciumchlorid von der genannten Zusammensetzung gemischt; das so erhaltene Gemisch enthielt:

5,38% Chlor als HClO,
34,30% Chlor als HCl,
1,03% Chlor als $HClO_3$.

Von den 34,30% Chlor als Chlormetall sind 1,70% Chlor in das Gemisch als Lithiumchlorid eingeführt worden, das übrige als Calciumchlorid. Durch dieses Gemisch wurde bei 100°—110° Kohlensäure geleitet und das ausgeschiedene Chlor mittels einer Lösung von Kaliumjodid absorbiert. — Als Beispiel führe ich die Resultate eines von den

[1]) Ann. Chem. 219, 157.

[2]) Überall weiter unten bei Zahlenangaben bedeuten die Formeln HClO, HCl, $HClO_3$ nicht die Mengen dieser Säuren oder ihrer Salze, sondern die Mengen des in den Säuren oder ihren Salzen enthaltenen Chlors.

Versuchen an. Das Gewicht der Substanz betrug 1,5715 g, die Dauer des Versuches war $1^1/_2$ Stunden. Es wurden im ganzen 6,12 % Chlor ausgeschieden. Der Rückstand wurde in 200 ccm Wasser gelöst und zu den einzelnen Bestimmungen Proben zu 50 ccm genommen. Der Rückstand gab 0,94 % bleichendes Chlor, enthielt also 0,47 % HClO, ferner 31,42 % Chlor als HCl und 1,59 % als $HClO_3$; nach Abzug der im Gemisch vor dem Versuch enthaltenen 1,08 % $HClO_3$ hatten sich folglich 0,56 % $HClO_3$ neugebildet.

Im ganzen war in das Gemisch in Form von Lithiumverbindungen 5,38 + 1,70 + 1,03 = 8,11 % Chlor eingeführt worden. Da das Chlor als Lithiumchlorid nach dem vorhergehenden an der Reaktion beinahe gar nicht teilnimmt, wie auch das Chlor als Lithiumchlorat, konnte man nur die in dem Gemisch als HClO vorhandenen 5,38 % Chlor in Rechnung nehmen, wovon 1,68 % zur Bildung von Lithiumchlorat nach der Gleichung

$$3\,LiClO = LiClO_3 + 2\,LiCl$$

verbraucht und 0,47 % unverändert geblieben waren. Der Rest, 5,38 — (1,68 + 0,47) = 3,23 % Chlor als Lithiumhypochlorit, gab Veranlassung zur Ausscheidung von 6,12 % freien Chlors; die Differenz, 6,12 — 3,23 = 2,89 % Chlor, oder bei der angewandten Substanzmenge 0,0454 g, entsprechend etwa 13 ccm der zum Titrieren benutzten $^1/_{10}$-normalen Lösungen, mußte aus dem zugefügten Calciumchlorid ausgeschieden sein. Wenn man aber auch die als LiCl und $LiClO_3$ eingeführten Mengen Chlor in Betracht nimmt, bleiben doch immer noch bei einer ähnlichen Berechnung 1,19 % oder 0,0187 g Chlor, mit denen das Calciumchlorid an der Reaktion teilnehmen mußte.

Obgleich die Vesuchsresultate in diesem Falle auch weniger anschaulich ausfallen, als beim Calciumhypochlorit, zeigen sie doch, daß das Calciumchlorid an der Ausscheidung des Chlors unzweifelhaft teilnimmt, und das Gemisch folglich mit der Kohlensäure die gleiche Reaktion, wie der Chlorkalk, gibt, d. h. die freie unterchlorige Säure mit dem Calciumchlorid Chlor abscheidet und die Kohlensäure zum Neutralisieren des dabei freiwerdenden Calciumhydroxyds dient.

Über die Bedeutung des Wassers bei der Ausscheidung von Chlor aus Metallchloriden und Salzen der unterchlorigen Säure.

In dieser und in der vorhergehenden Mitteilung habe ich mehrfach angedeutet, daß die Chlorausscheidung in diesem Falle nur in Gegenwart von freier unterchloriger Säure stattfindet, welche durch Hydrolyse aus ihren Salzen abgeschieden wird, denn in allen Versuchen mußte zu diesem Zwecke wäßriges Calciumchlorid angewandt und die trockenen Gemische

zuweilen mit Wasser angefeuchtet werden. Abgesehen davon, war es nun wünschenswert, die Wirkung des Wassers ausführlicher zu untersuchen, und zu beweisen, daß die betreffende Reaktion nicht zwischen den festen und trockenen Substanzen vor sich geht, sondern in Lösungen, welche an den Berührungsstellen derselben beim Erwärmen entstehen. Wenn es in der Tat so ist, werden die Gleichgewichtsbedingungen sehr kompliziert, da außer den rein chemischen Wirkungen auch das mechanische Verhalten der Gemische, Grobheit des Kornes, mehr oder weniger inniges Vermengen der Bestandteile usw., die Grenze der erforderlichen Reaktion:

$$\left.\begin{array}{l} MeClO + H_2O = MeOH + HClO, \\ HClO + MeCl = MeOH + Cl_2, \end{array}\right\}$$

bestimmen werden.

Einige Anhaltspunkte über die Ausscheidung von Chlor gibt schon das Verhalten beim Erwärmen von reinem Chlorkalk, ohne irgend welche Zusätze. Lunge und Schäppi[1]) fanden, daß aus einem im Laboratorium bereiteten Chlorkalk, mit einem Gehalt von 42,70 % bleichenden Chlors oder 21,35 % HClO beim Erwärmen auf 100°—105° in einem Strom trockener Luft während 6 Stunden 14,94 % Chlor ausgeschieden wurden und im Rückstand nur 1,35 % bleichenden Chlors und 0,68 % Chlor als $HClO_3$ enthalten war, denn aus dem übrigen Hypochlorit hatte sich, unter Sauerstoffabscheidung, Calciumchlorid gebildet. Weiter zeigten sie, daß beim Erwärmen auf 150° käuflicher Chlorkalk bis 14,21 % Wasser verliert.

Zu den Versuchen der Chlorausscheidung benutzte ich weite Reagenscylinder, die mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen waren. Durch das eine Rohr wurde ein Strom kohlensäurefreier, ungetrockneter Luft aus einem Gasometer geleitet, das andere Rohr war mit Flaschen mit Kaliumjodidlösung, zur Absorption des ausgeschiedenen Chlors, verbunden. Der Reagenscylinder stand in einem Wasserbade mit konstanter Temperatur. Beim Erhitzen über freiem Feuer wurde der Chlorkalk in einem weiten Glasrohr in dünner Schicht ausgebreitet, in derselben Weise Luft zugeleitet und das Rohr unmittelbar mit der Gaslampe erhitzt. Es wurden für jeden Versuch 1—2 g Chlorkalk abgewogen und darnach die

[1]) Dingl. pol. Journ. a. a. O.

Menge des ausgeschiedenen Chlors und die Zusammensetzung des Rückstandes berechnet.

Da ich zu meinen Versuchen käuflichen Chlorkalk, mit einem Gehalt von 34—37 % bleichenden Chlors benutzte, so war auch die Menge des ausgeschiedenen Chlors geringer, als in den Versuchen von Lunge und Schäppi. Aus einer Reihe von Versuchen mögen folgende Zahlen angeführt sein.

Ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 33,41 % bleichenden Chlors oder 16,71 % HClO (I) gab bei 100° gegen 2½ % Chlor, ein Chlorkalk mit 34,73 % bleichenden Chlors (II) gab unter denselben Bedingungen gegen 5½ % Chlor, ein Chlorkalk mit 37,11 % bleichenden Chlors (III) gab gegen 8 % (7,93 %) Chlor. Beim Erhitzen über freiem Feuer war die Chlorausbeute entsprechend größer, — im ersten Falle (I) 6—7 %, im zweiten (II) 7—8 % Chlor. Ein Wasserzusatz zum Chlorkalk vergrößert die Menge des ausgeschiedenen Chlors. Der Chlorkalk (I), mittels eines Pulverisators mit Wasser befeuchtet, gab bei 100° gegen 4½ % Chlor, statt der ursprünglichen 2½ %. Der Chlorkalk (III), mit Wasser derart befeuchtet, daß die Menge desselben etwa 25 % betrug, schied über freiem Feuer in zwei Versuchen 10,07 % und 11,13 % Chlor aus, von den in ihm enthaltenen 37,11 % bleichenden Chlors (zur Bestimmung der zugesetzten Wassermenge wurde Chlorkalk im Mörser mit Wasser zerrieben, mehrere Tage lang in Stöpselgläsern stehen gelassen, von neuem zerrieben und nach der Chlorbestimmung die Menge des zugesetzten Wassers berechnet).

In allen Versuchen sinterte der Chlorkalk schließlich zu einer mehr oder weniger festen Masse, auch bei 100° zusammen, an den Gefäßwandungen konnte ein Anflug von Wasser bemerkt werden, und das ausgeschiedene Chlor enthielt Spuren (gewöhnlich einige Hundertstel Prozente) von unterchloriger Säure, — denn nach der Entfärbung der Kaliumjodidlösung mit Natriumthiosulfat färbte sich dieselbe beim Ansäuern wieder blau, und zur nochmaligen Entfärbung mußten wieder mehrere Tropfen Natriumthiosulfatlösung zugesetzt werden. Zur quantitativen Bestimmung der unterchlorigen Säure kann diese Reaktion natürlich nicht benutzt werden, Spuren dieser Säure lassen sich dabei aber immer konstatieren; auf die Chlorbestimmung wirkt eine so geringe Menge HClO auch nicht störend ein, da in meinen Versuchen sogar mehrere Zehntel Prozente keine große Bedeutung haben.

Das Zusammensintern der Masse, der Wasseranflug, das erforderliche Erwärmen des Chlorkalks, und endlich die An-

wesenheit von unterchloriger Säure in dem ausgeschiedenen Chlor zeigen schon deutlich an, daß die Reaktion in Lösungen vor sich geht; noch mehr wird es dadurch bewiesen, daß die Chlorausscheidung, nachdem sie nach einiger Zeit ($1^1/_2$—2 Stdn.) bei 100° beinahe aufhört, beim Anfeuchten des Rückstandes wieder lebhafter wird. Ebenso wird die bei 100° beinahe beendigte Chlorausscheidung durch Erhitzen über freiem Feuer wieder intensiver. So z. B. gab der Chlorkalk (II) in einem der Versuche bei 100° 5,81 % Chlor, nach dem Befeuchten mit einigen Tropfen Wasser und Erhitzen wieder auf 100° noch 1,27 % Chlor und bei weiterem Erwärmen über freiem Feuer nochmals 1,37 % Chlor, — im ganzen 8,45 %, während ohne Befeuchten er nicht über 7,12 % Chlor ausschied. Bei Temperaturen unter 50°—60° ist die Chlorentwicklung nur eine sehr schwache.

Was nun die Frage betrifft, weshalb die Chlorausscheidung aus dem Chlorkalk nach einiger Zeit aufhört, so hängt dieses zum Teil davon ab, daß infolge der stattfindenden Wasserausscheidung die Masse mit der Zeit zu trocken wird, hauptsächlich aber infolge der Nebenreaktionen, durch welche das übrige Hypochlorit zersetzt wird, — durch Bildung von Calciumchlorat und hauptsächlich durch Zersetzung des Hypochlorits unter Sauerstoffausscheidung und Bildung von Calciumchlorid. Die Gegenwart von Sauerstoff in den Gasen ist von Lunge und Schäppi konstatiert worden, sowie auch die Bildung von Chlorat und überschüssigem Chlorid. Auch in meinen Versuchen enthielten die Rückstände nur höchst geringe Mengen bleichenden Chlors.

Da die Chlorausscheidung aus dem Chlorkalk mit einer Wasserausscheidung verbunden ist, so werden bei niedrigeren Temperaturen in einem Luftstrom nur höchst geringe Mengen Chlor ausgeschieden, und das übrige bleichende Chlor bleibt im Rückstand beinahe unverändert zurück. In den Versuchen von Lunge und Schäppi[1]) verlor ein Chlorkalk mit einem Gehalt von 43,09 % bleichenden Chlors bei 38°—42° in 44 Stunden im ganzen 4,73 % Chlor, während der Rückstand noch 34,78 % bleichenden Chlors enthielt. Meine Versuche mit schwächerem, käuflichem Chlorkalk gaben entsprechend kleinere Zahlen.

[1]) Dingl. pol. Journ. a. a. O.

Mit Bleichlithion, d. h. dem Produkt der Einwirkung von Chlor auf Lithiumhydroxyd, hatte Lunge keine entsprechenden Versuche gemacht; auch war, nach seinem Verhalten zu Kohlensäure zu urteilen, eine merkliche Chlorausscheidung beim Erwärmen in einem Luftstrom nicht zu erwarten. Mit Bleichlithion habe ich auch keine Versuche angestellt, bereitete aber ein künstliches Gemisch von Lithiumhypochlorit mit wäßrigem Lithiumchlorid (mit 1 Mol. Kristallwasser), welches, neben 13,76 % Chlor als HClO, 19,29 % Chlor als Lithiumchlorid enthielt, und erhitzte dasselbe bei verschiedenen Temperaturen in einem Luftstrome. Wie auch zu erwarten, wurden dabei nur Spuren von Chlor ausgeschieden. Näher habe ich diese Reaktion nicht untersucht, da die weiter unten beschriebenen Reaktionen mit Calciumchlorid befriedigende Resultate ergaben.

Wenn die Chlorausscheidung aus Chlorkalk oder aus Gemischen von Hypochloriten mit Metallchloriden in der Tat dadurch bewirkt wird, daß an den Berührungsstellen der einzelnen Partikeln Lösungen entstehen, muß man zur Beförderung der Chlorausscheidung aus den Hypochloriten einen Überschuß an Metallchloriden anwenden — um die Lösungen konzentrierter zu machen und die Berührungsflächen zu vergrößern — und außerdem solche Metallchloride wählen, welche Kristallwasser enthalten und dasselbe bei gewissen Temperaturen unter Schmelzen in ihrem Kristallwasser ausscheiden. Da es sich in meiner Untersuchung nicht um Aufstellung von Gleichgewichtsbedingungen handelte, sondern nur um qualitative Aufklärung von Reaktionen, konnte man den Wassergehalt der Hypochlorite, gegenüber dem bedeutenden Überschuß an Metallchloriden, unberücksichtigt lassen, umsomehr, da von den ersteren sehr wenig bekannt ist.[1])

Von den Metallchloriden, welche, im Überschusse angewandt, die Chlorausscheidung bewirken oder fördern mußten,

---

[1]) Das von Kingzett (Chem. News 31, 113 u. 32, 21) als Calciumhypochlorit bezeichnete Salz erwies sich nach Winteler (Z. f. anorg. Chem. 33, 162) als basisches Calciumchlorid; das Natriumhypochlorit $NaClO.6H_2O$ ist nach Muspratt und Smith (Chem. Centralbl. 1899, I, 405 u. 1061) äußerst leicht zersetzlich, während die von mir bereiteten Gemische von Hypochloriten und Hydroxyden, mit geringerem Wassergehalt, ziemlich beständig sind (s. weiter unten).

wählte ich das Calciumchlorid, da man einerseits seine Anwesenheit im Chlorkalk vermuten konnte, andererseits aber dasselbe mehrere Verbindungen mit Kristallwasser bildet, welche bei verschiedenen Temperaturen in Hydrate mit geringerem Wassergehalt und gesättigte Lösungen zerfallen.

Zur Bereitung von Calciumchlorid mit bestimmtem Wassergehalt wurde kristallisiertes Calciumchlorid bis zur erforderlichen Gewichtsabnahme geglüht, nach dem Erkalten sorgfältig zerrieben und der Chlorgehalt und die Alkalität bestimmt. Da von letzterer nur Spuren in den weniger wasserhaltigen Proben vorhanden waren und die Analyse auch keine fremden Beimengungen zeigte, konnte man auf diese Weise den mittleren Wassergehalt berechnen. Freilich erhielt ich dabei keine einheitlichen Substanzen, sondern Gemische verschiedener, zum großen Teil zersetzter Hydrate, doch war dieser Umstand kein Hindernis, um über das Auftreten und die Intensität der Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen zu urteilen.

Bei den Versuchen wurden genau abgewogene Mengen, 1—2 g, Chlorkalk oder Hypochlorit mit Calciumchlorid von verschiedenem Wassergehalt zerrieben und gemischt. Um mehr oder weniger vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde immer so viel Calciumchlorid genommen, daß das Chlor desselben 20 mal mehr betrug, als das Chlor als Hypochlorit in der angewandten Menge Chlorkalk oder Hypochlorit. Das erhaltene Gemisch wurde in ein Reagensrohr mit einem Durchmesser von gegen 2 cm gebracht, in ein Wasserbad von Zimmertemperatur, von 40° oder in ein kochendes Wasserbad gestellt und während des Versuches kohlensäurefreie Luft durchgeleitet. Das Luftzuführungsrohr reichte immer bis zum Boden des Rohres; ohne diese Vorsichtsmaßregel war die Chlorausscheidung immer bedeutend geringer, da zwischen den reagierenden Körpern ein Gleichgewicht zustande kam, welches durch den Luftstrom gestört werden mußte. Die Reaktion dauerte 1 Stunde, worauf die Vorlagen gewechselt wurden und der Versuch noch 15 Minuten weiter geführt, um den Charakter der Reaktion besser beurteilen zu können. Im ganzen also war die Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde. Darauf wurde das ausgeschiedene Chlor titriert und im Rückstand das Hypochloritchlor und das Chloratchlor bestimmt.

Über freiem Feuer wurden die Gemische in horizontalen Glasröhren erhitzt, ebenfalls unter Durchleiten von Luft, wobei durch spezielle Versuche konstatiert wurde, daß das sich etwa bildende Chlorat mit Chlorcalcium unter diesen Bedingungen nur die geringsten Spuren Chlor ausscheidet. Zu diesem Zwecke wurde in derselben Weise Natriumchlorat, Baryumchlorat und Kaliumchlorat mit Calciumchlorid erhitzt, das ausgeschiedene Chlor bestimmt und dabei weniger als $^1/_{100}$ der theoretischen Menge gefunden, was auf meine Versuche umgerechnet, ganz unbestimmbare Mengen Chlor geben würde. Wenn man aber statt Calciumchlorid wasserhaltiges Magnesiumchlorid anwendet, sind die ausgeschiedenen Chlormengen infolge der Bildung von freier Salzsäure aus dem Magnesiumchlorid ganz bedeutend.

Ich muß jedoch bemerken, daß diese Versuche ziemlich stark an Subjektivität leiden. So z. B. kann sich die Chlorausbeute bei wechselnder Luftstromstärke bei den Versuchen im Wasserbade um einige Prozente ändern, oder auch beim Erhitzen über dem Bunsenbrenner, je nachdem, ob man mit dem Erhitzen am vorderen Ende des Gemisches, oder am hinteren anfängt. Infolge dessen suchte ich nach Möglichkeit die Versuche unter denselben Bedingungen, mit denselben Apparaten bei gleicher Luftstromstärke usw. auszuführen, und benutzte in den meisten Fällen die maximal erhaltenen Zahlen. Da übrigens die große Zahl der dabei sich vollziehenden Reaktionen und anwesenden Phasen eine genaue Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen unmöglich macht, und es für meine Zwecke genügend war, bloß das Auftreten oder Nichtauftreten der Reaktionen und ihre Intensität annähernd zu konstatieren, konnte ich mich auch auf eine derartige, nur qualitative Untersuchung der Reaktion beschränken.

In allen, unten angeführten Daten bedeuten die Formeln HCl, HClO und $HClO_3$ nicht die Mengen dieser Substanzen, sondern nur die Mengen des in Form ihrer Salze in den Gemischen enthaltenen Chlors. Die letzte Zahl (0 = ...) zeigt die Menge des Chlors als Chlormetall, welches sich nach der Reaktion

$$MeClO = MeCl + O$$

gebildet hatte, aus der Differenz berechnet.

Die Versuche ergaben folgende Resultate.

$CaCl_2 . 6 H_2O$, reines, käufliches, analysiert. — Chlorkalk von der Zusammensetzung: 35,50% bleichenden Chlors, entsprechend 17,75% HClO, 18,82% HCl und 0,13% $HClO_3$, oder 85,85% $Ca(ClO)_2$, 29,49% $CaCl_2$, 0,38% $Ca(ClO_3)_2$ und 14,62% CaO, entsprechend 19,31% $Ca(OH)_2$, sodann 0,39% SiO_2 und Fe_2O_3, 0,45% MgO und 14,17% H_2O und CO_2; wenn man die geringe Menge Kohlensäure, welche im Chlorkalk vorhanden sein kann, nicht beachtet und das Wasser in Verbindung mit Calciumchlorid annimmt, erhält man für den letzteren die Formel $CaCl_2 . 2{,}96\ H_2O$, oder beinahe 3 Mol. Kristallwasser. In den anderen Versuchsreihen wurden die fremden Beimengungen im Chlorkalk nicht bestimmt, da man keine großen Differenzen, bei Bezug des Chlorkalks aus derselben Quelle, erwarten konnte.

1. Zimmertemperatur. Versuchsdauer 1 Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 0,06%.
   Rückstand: 17,43% HClO. Reaktion beinahe nicht vorhanden.
2. 40°; das Luftzuleitungsrohr reicht nur bis zur Oberfläche des geschmolzenen Gemisches. Versuchsdauer 1 Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 0,42%.
   Rückstand: 17,32% HClO. Reaktion beinahe nicht vorhanden.
3. 100°; das Luftzuleitungsrohr reicht nur bis zur Oberfläche des geschmolzenen Gemisches. Versuchsdauer 1¼ Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 2,43%.
   Rückstand: 4,08% HClO, 2,91% $HClO_3$; 0 = 3,72%.
4. 40°; das Luftzuführungsrohr reicht bis auf den Boden des Gefäßes. Versuchsdauer 1¼ Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 1,12%.
   Rückstand: 16,46% HClO, 0,17% $HClO_3$; 0 = 0,18%.
5. 100°; das Luftzuführungsrohr in der Flüssigkeit. Versuchsdauer 1¼ Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 15,26%.
   Rückstand: 0,58% HClO, 2,19% $HClO_3$; 0 = 2,97%.
6. Über freiem Feuer. Versuchsdauer 1¼ Stunde.
   Ausgeschieden Chlor: 29,43%.
   Rückstand: Spuren HClO, 0,39% $HClO_3$; 0 = 1,86%.

In den Versuchen 2—6 wurden mit dem Chlor auch Spuren unterchloriger Säure (mehrere Hundertstel Prozent) ausgeschieden. Bei 40° haben wir in dem flüssigen Medium augenscheinlich einen Gleichgewichtszustand, ebenso bei 100°, aber in letzterem Falle nehmen Nebenreaktionen so sehr überhand, daß durch längeres Erhitzen eine einigermaßen größere Chlorausbeute unmöglich zu erzielen ist. Im Versuch 6, infolge einer raschen Wasserausscheidung, sind diese Nebenreaktionen geschwächt und die Chlorausbeute erreicht 29,43%, statt der theoretischen 35,50%.

$CaCl_2 . 2{,}9 H_2O$ (= 31,89% Wassergehalt). Chlorkalk von der Zusammensetzung: 37,11% bleichendes Chlor, entsprechend 18,56% HClO, 19,70% HCl, Spuren $HClO_3$. In allen nachfolgenden Versuchen reicht das Luftzuführungsrohr bis zum Boden des Reagensglases.

7. Zimmertemperatur. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,77 %.
Rückstand: 17,32 % HClO. Reaktion beinahe nicht vorhanden.
8. 40°. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 18,98 %.
Rückstand: 10,63 % HClO, 0,26 % $HClO_3$; O = 0,16 %.
9. 40°. Versuchsdauer 4 Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 31,23 %.
Rückstand: 0,97 % HClO, 0,69 % $HClO_3$; O = 1,63 %.
10. 100°. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunden.
Ausgeschieden Chlor: 29,60 %.
Rückstand: 0,73 % HClO, 0,50 % $HClO_3$; O = 1,53 %.
11. Über freiem Feuer.
Ausgeschieden Chlor: 30,74 %.
Rückstand: Spuren HClO.

Nach Versuch 8 zu urteilen, sind bei 40° die Sauerstoffausscheidung, sowie auch die Bildung von Chlorat ziemlich schwach, weshalb man auch erwarten konnte, daß bei längerer Versuchsdauer der größte Teil des bleichenden Chlors ausgeschieden wird. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch 9 bestätigt. In allen Versuchen (8—10) ist die Chlorausscheidung von der Bildung eines Anflugs Wasser auf den Gefäßwänden und einem Zusammenbacken der Masse begleitet. Auch enthält das ausgeschiedene Chlor Spuren von unterchloriger Säure.

$CaCl_2.0{,}64\,H_2O$ (= 9,43 % Wassergehalt). Derselbe Chlorkalk, wie in den vorhergehenden Versuchen.

12. 40°. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 0,44 %.
Rückstand: 16,64 % HClO.
13. 100°. Versuchsdauer $1^1/_4$ Stunde.
Ausgeschieden Chlor: 28,97 %.
Rückstand: 2,18 % HClO.
14. Über freiem Feuer.
Ausgeschieden Chlor: 31,18 %.
Rückstand. Spuren HClO.

Die angeführten 14 Versuche bestätigen also die Voraussetzung, daß die Chlorausscheidung auf Kosten der sich durch Hydrolyse bildenden unterchlorigen Säure und einer Calciumchloridlösung stattfindet. Die Versuche mit kristallisiertem Calciumchlorid $CaCl_2.6H_2O$ bei 40° und 100° sind dabei ohne Bedeutung, weil die Reaktion sich in einem flüssigen Medium vollzieht, und die Verdrängung des Chlors aus der

Flüssigkeit äußerst langsam vor sich geht. Aber in allen Fällen, bei Calciumchlorid mit verschiedenem Wassergehalt, findet eine Chlorausscheidung bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gar nicht statt und erreicht einen merklichen Betrag erst bei Temperaturen, bei welchen ein Zerfall der Calciumchloride beginnt, für $CaCl_2 . 2{,}9\ H_2O$ wird die Reaktion erst bei 40° energisch, für $CaCl_2 . 0{,}64\ H_2O$ ist dieselbe auch bei 40° noch sehr schwach und wird bei 100° energisch.

Calciumchlorid bildet bekanntlich vier Verbindungen mit Kristallwasser:[1]) $CaCl_2 . 6H_2O$, schmilzt bei 30,2°, α-$CaCl_2 . 4H_2O$, zersetzt sich bei 45,3° in $CaCl_2 . 2H_2O$ und eine gesättigte Lösung, β-$CaCl_2 . 4H_2O$ zerfällt in derselben Weise bei 38,4°, $CaCl_2 . 2H_2O$, zerfällt bei 175° in $CaCl_2 . H_2O$ und Lösung und endlich $CaCl_2 . H_2O$ zersetzt sich bei 260°. Obgleich nun in meinen Versuchen die Wirkung des Calciumchlorids bei niedrigeren, als die angeführten Temperaturen beginnt, — z. B $CaCl_2 . 0{,}64\ H_2O$ schon bei 100° eine Wirkung ausübt, so kann man doch in allen Fällen konstatieren, daß eine Verminderung des Wassergehaltes eine Erhöhung der Temperatur, bei welcher die Chlorausscheidung energisch wird, zur Folge hat. Die Abweichungen in den Temperaturen lassen sich durch verschiedene Umstände erklären, — z. B. durch oberflächliche Anziehung von Wasser aus der Luft beim Zerreiben der Gemische, durch Wasserausscheidung aus dem Chlorkalk, durch das Vorhandensein geringer Mengen höherer Hydrate in dem Calciumchlorid usw. Eine analoge Erscheinung beobachtete auch Winteler[2]) bei der Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd, wie oben schon erwähnt wurde, infolge des Vorhandenseins von überschüssigem Wasser in einzelnen Partikeln von unvollkommen gelöschtem Kalk. Übrigens sind diese Abweichungen von den normalen Temperaturen für das von mir vorgeschlagene Reaktionsschema ohne große Bedeutung, da es mir, wie erwähnt, daran gelegen war, die Chlorausscheidung nur qualitativ, ohne Bestimmung von Temperaturgrenzen und Massenwirkung, zu erklären.

Gemische von Hypochloriten mit $CaCl_2 . 2{,}2H_2O$ (= 26,31 % Wassergehalt). Um deutlicher zu zeigen, daß die

[1]) Bakhuis-Roozeboom, Z. phys. Chem. 4, 31.
[2]) Z. anorg. Ch. a. a. O.

Chlorausscheidung durch gegenseitige Einwirkung von Hypochloriten und Metallchloriden bewirkt wird, habe ich dieselbe Reaktion mit Gemischen von Salzen der unterchlorigen Säure mit Calcium und dem einwertigen Lithium wiederholt, und da die Bedeutung des Calciumchlorides von verschiedenem Wassergehalt schon in den vorhergehenden Versuchen genügend aufgeklärt war, beschränkte ich mich auf Calciumchlorid von der Zusammensetzung $CaCl_2.2{,}2H_2O$ und die Temperatur von 100°.

Das Calciumhypochlorit gab 44,10% bleichendes Chlor, entsprechend 22,05% Chlor als HClO, und enthielt außerdem 7,44% Chlor als HCl und 3,28% als $HClO_3$. Im Gemisch mit Calciumchlorid von der erwähnten Zusammensetzung gab es bei 100° in einem Versuch 40,85% Chlor, im Rückstande 0,36% HClO, in einem anderen Versuch 40,38% Chlor, im Rückstande 0,91% HClO, während das angewandte Salz im ganzen 22,05 + 7,44 = 29,49% Chlor als HClO und HCl enthielt. Das übrige ausgeschiedene Chlor mußte aus dem beigefügten Calciumchlorid stammen.

Das Lithiumhypochlorit gab 30,46% bleichendes Chlor, entsprechend 15,23% HClO, enthielt außerdem 2,03% HCl und 3,05% $HClO_3$, und gab, mit Calciumchlorid gemischt, bei 100° im ersten Versuch 26,32% Chlor, im Rückstande 0,28% HClO, im zweiten Versuch 26,17% Chlor, im Rückstande 0,43% HClO, während das Salz selbst nur 15,23 + 2,03 = 17,26% Chlor als HClO und HCl enthielt.

Es muß bemerkt werden, daß das Calciumchlorid in dieser Reaktion durch andere Chloride nicht ersetzt werden kann, was mit den speziellen Eigenschaften der Hydrate des Calciumchlorids in Zusammenhang ist. Selbst sein nächstes Analogon, wäßriges Strontiumchlorid, fördert nur in höchst geringem Maße die Chlorausscheidung aus Chlorkalk. Dasselbe gilt auch von Lithiumchlorid, weshalb ich auch die bezüglichen Versuche nicht beschreibe. Was andere mehrwertige kristallwasserhaltige Metallchloride betrifft, so spalten sie meistens beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab und die Reaktion nimmt infolge dessen eine ganz andere Richtung.

Wirkung von Chlormonoxyd auf Calciumchlorid und Lithiumchlorid. Die Wirkung von Chlormonoxyd auf basisches Calciumchlorid, oder richtiger auf ein Gemisch von Calciumchlorid mit Calciumhydroxyd wurde zuerst von Kraut[1]) untersucht, zur Bestätigung seiner Ansicht, daß der Chlorkalk das Reaktionsprodukt von 4 Atomen Chlor auf 3 Mol. Calcium-

[1]) Ann. Chem. 214, 354.

hydroxyd sei, unter Bildung von 1 Mol. Calciumhypochlorit und 1 Mol. Calciumchlorid, wobei das dritte Mol. Calciumhydroxyd mit einem der beiden ersten Moleküle verbunden sein muß, das Calciumhypochlorit und Calciumchlorid aber unter einander nicht verbunden sind.[1]) Lunge und Naef[2]) haben diese Reaktion näher untersucht und gezeigt, daß reines neutrales, wäßriges Calciumchlorid (der Wassergehalt wurde nicht bestimmt) von Chlormonoxyd zum Teil in Chlorkalk Cl—Ca—OCl verwandelt wird. Die von ihnen erhaltenen Produkte enthielten auf 100 T. CaO in verschiedenen Versuchen zwischen 18,16 T. und 2,53 T. Chlor als Hypochlorit oder die doppelten Mengen bleichendes Chlor. Der Säurengehalt in den Produkten entsprach vollkommen dem Calciumgehalt, sodaß die Reaktion derselben neutral sein mußte. Diese Umwandlung von Calciumchlorid in Chlorkalk erklärten Lunge und Naef durch die Reaktionen:

$$CaCl_2 + HClO = CaOCl_2 + HCl$$
$$Cl_2O + 2HCl = H_2O + 2Cl_2,$$

oder nach der allgemeinen Gleichung:

$$CaCl_2 + Cl_2O = CaOCl_2 + 2Cl.$$

Die Bildung von freiem Chlor wurde mittels der Gasanalyse konstatiert. Die Bildung von Calciumhypochlorit wird von ihnen nicht zugelassen, trotzdem in allen Fällen des Verdrängens von Chlor mittels Kohlensäure, wie aus diesen Produkten, so auch aus Chlorkalk, das entweichende Chlor nach ihren Versuchen bis 3 % unterchlorige Säure enthält.

Da unterchlorige Säure mit Metallchloriden, unter Bildung von Metallhydroxyd, Chlor entwickelt, konnte man auch in diesem Falle voraussetzen, daß aus Chlormonoxyd zunächst mit dem Kristallwasser des Calciumchlorides unterchlorige Säure entsteht, welche mit dem Calciumchlorid unter Chlorentwicklung Calciumhydroxyd bildet, und letzteres zum Teil von der überschüssigen unterchlorigen Säure neutralisiert wird, zum Teil mit dem sich entwickelnden Chlor Bleichkalk bildet. Die Reaktion müßte also nach den folgenden Gleichungen:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$
$$2HClO + CaCl_2 = Ca(OH)_2 + 2Cl_2$$
$$Ca(OH)_2 + 2HClO = Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$
$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

[1]) Ann. Chem. 221, 124. [2]) Daselbst 219, 133.

vor sich gehen. Als Nebenprodukt konnte auch Calciumchlorat gebildet werden.

Um dieses Reaktionsschema zu beweisen, mußte man die Bildung von Calciumhydroxyd als Zwischenprodukt konstatieren und zu diesem Zwecke die Reaktionsprodukte, ohne die Reaktion zu Ende zu führen, untersuchen. Außerdem müßte auch die Reaktion bei wasserfreien Substanzen nicht eintreten.

Zu diesem Zwecke bearbeitete ich je 10 g Calciumchlorid und Lithiumchlorid mit verschiedenem Kristallwassergehalt in dünner Schicht, in einem Glasrohr, bei Zimmertemperatur mit Chlormonoxyd während $1^1/_2$—2 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde in 1000 ccm Wasser gelöst und von der stark trüben (beim Calciumchlorid) Flüssigkeit, nach jedesmaligem Umschütteln, je 50 ccm zu den einzelnen Bestimmungen genommen. Es wurde der Gehalt an unterchloriger Säure und der Gesamtgehalt von Chlor als HClO und HCl bestimmt, daraus der Gehalt des Chlors als HCl berechnet, und außerdem der Gehalt von Chlor als Chlorat und der Gesamtgehalt an Calcium bestimmt.

1. $CaCl_2 . 4 H_2O$ (= 39,54 % Wassergehalt). Die Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet, das Reaktionsprodukt — eine halbflüssige, nach dem Erkalten zusammengebackene Masse. 50 ccm der auf 1000 ccm verdünnten Lösung des Reaktionsproduktes enthielten:

Chlor als HClO	0,0351 g
Chlor als HCl	0,0946 g
Chlor als $HClO_3$	0,0273 g
Gesamtcalciumgehalt . . .	0,1103 g.

Gesamtchlor folglich 0,1570 g, entsprechend 0,0888 g Calcium; das übrige Calcium, 0,1103—0,0888 = 0,0215 g, ist im Produkt als Calciumhydroxyd vorhanden. — In Prozenten beträgt der Gehalt an Hypochloritchlor etwa 7,0 %. Beim Einleiten von Kohlensäure in die vom Niederschlag abgegossene klare Flüssigkeit entsteht ein Niederschlag von Calciumcarbonat.

2. $CaCl_2 . 2 H_2O$ (= 24,41 % Wassergehalt). Die Versuchsbedingungen dieselben. 50 ccm der Flüssigkeit enthielten:

Chlor als HClO	0,0537 g
Chlor als HCl	0,1102 g
Chlor als $HClO_3$	0,0293 g
Gesamtcalciumgehalt . . .	0,1375 g.

Gesamtchlor folglich 0,1932 g, entsprechend 0,1093 g Calcium; das übrige Calcium, 0,1375—0,1093 = 0,0282 g, ist im Produkt als Calciumhydroxyd vorhanden. — In Prozenten beträgt der Gehalt an Hypochloritchlor 10,7 %.

3. $CaCl_2 . 6 H_2O$. Das Reaktionsprodukt ist eine halbflüssige Masse, und enthält 2,0 % Hypochloritchlor.

4. $CaCl_2 + 0{,}59\,\% H_2O$. Um die Bedeutung des Kristallwassers zu untersuchen, wurde geglühtes und darauf gepulvertes Calciumchlorid von der erwähnten Zusammensetzung mit Chlormonoxyd bearbeitet, zu dessen Bereitung mit Schwefelsäure getrocknetes Chlor angewandt wurde. Das Reaktionsprodukt enthielt 3,6 % Chlor als Hypochlorit. Die Reaktion desselben war schwach alkalisch.

5. Dasselbe Calciumchlorid. Das Chlor wurde mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 3,0 % Hypochloritchlor.

6. $LiCl + 29{,}33\,\% H_2O$ (ungefähr 1 Mol. Wasser). Das halbflüssige Reaktionsprodukt enthielt 5,6 % Hypochloritchlor und hatte eine alkalische Reaktion.

7. $LiCl + 24{,}22\,\% H_2O$ (ungefähr $^3/_4$ Mol. Wasser). Nach der Reaktion war die Masse, dem Ansehen nach, beinahe unverändert, enthielt aber 6,6 % Chlor als Hypochlorit und hatte eine alkalische Reaktion.

8. $LiCl$, geglüht, mit einem Gehalt von 97,17 % LiCl. Das Chlor wurde mit Schwefelsäure getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,91 % Chlor als Hypochlorit und über 0,27 % freies LiOH.

9. $LiCl$, dasselbe. Das Chlor wurde mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das Reaktionsprodukt enthielt 0,45 % Hypochloritchlor und hatte eine deutlich alkalische Reaktion.

10. Zum Beweise, daß die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Calciumchlorid von einer Chlorentwicklung begleitet ist, wurde folgender Versuch angestellt. Zwischen dem Rohr mit Quecksilberoxyd und dem Rohr, welches Calciumchlorid von der Zusammensetzung $CaCl_2 . 2{,}2\,H_2O$ (= 26,31 % Wassergehalt) enthielt, war ein T-förmiges Rohr mittels Gipsverschluß eingeschaltet; außerdem war das andere Ende des Rohrs mit Calciumchlorid nach unten gebogen. Das untere Ende des T-Rohres und das freie Ende des Rohres mit Calciumchlorid tauchten in Flaschen, welche chlorfreie Natronlauge enthielten. Durch Heben und Senken dieser Flaschen konnte man den Strom von Chlormonoxyd aus dem Rohr mit Quecksilberoxyd entweder direkt in die Natronlauge leiten, oder zuerst über das Calciumchlorid und darauf in Natronlauge. Aus den Bestimmungen des Bleichchlors und des Gesamtchlors in der Natronlauge ließ sich die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnen. — Zu Anfang des Versuches war das Verhältnis von Chlormonoxyd und Chlor in dem aus dem Quecksilberoxydrohr austretenden Gasgemisch, nach dem Volum $Cl_2O : Cl_2 = 1 : 0{,}04$, während des Versuches selbst, nach dem Durchleiten über Calciumchlorid $Cl_2O : Cl_2 = 1 : 1{,}14$ und zu Ende des Versuches, unmittelbar nach dem Austreten aus dem Quecksilberoxydrohr, wieder $Cl_2O : Cl_2 = 1 : 0{,}05$, d. h. das beinahe reine Chlormonoxyd verwandelte sich nach der Reaktion mit Calciumchlorid etwa zur Hälfte in freies Chlor. Ähnliche Resultate hatten auch Lunge und Naef erhalten.

11. $SrCl_2 . 6H_2O$ und $BaCl_2 . 2H_2O$ gaben nach der Bearbeitung mit Chlormonoxyd eine zusammengesinterte Masse, welche nur 0,13 % bezw. 0,11 % bleichendes Chlor enthielt, sich aber in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löste, so daß augenscheinlich die Reaktion $MeCl_2 + Cl_2O + H_2O = Me(OH)_2 + 2Cl_2$ die Hauptrolle spielt.

Aus den Versuchen 1 und 2 ist die Bildung von Calciumhydroxyd ganz deutlich zu ersehen, so daß man dasselbe als ein Zwischenprodukt der Reaktion wohl annehmen kann. In anderen Versuchen, z. B. Versuch 5, ist die Bildung der freien Base nicht zu konstatieren, im Versuch 4 ist die Reaktion nur schwach alkalisch. Erklären könnte man es dadurch, daß in den Versuchen 1, 2 und 3 die Reaktionsmasse stark zusammenbäckt und das schon gebildete Calciumhydroxyd vor der weiteren Einwirkung von unterchloriger Säure oder von Chlor auf diese Weise geschützt wird. In den Versuchen mit Calciumchlorid mit geringerem Wassergehalt bleibt die Masse porös und die freie Base wird leichter neutralisiert. Lunge und Naef benutzten augenscheinlich ein Calciumchlorid mit geringem Wassergehalt, und außerdem war die Reaktionsdauer eine viel längere ($4^1/_2$—$7^1/_2$ Stunden), weshalb sie auch das Auftreten der freien Base nicht konstatieren konnten.

Was die Bedeutung des Wassers bei dieser Reaktion betrifft, so sind die Versuche mit Calciumchlorid nicht maßgebend, wahrscheinlich aus denselben Gründen, die ich gelegentlich der Chlorausscheidung aus Chlorkalk und Calciumchlorid schon angeführt habe. Eine Aufklärung geben aber die Versuche 6—9 mit Lithiumchlorid, nach welchen die Reaktion nur in Gegenwart und also unter Teilnahme des Kristallwassers vor sich gehen kann. Derartige Erscheinungen werden bekanntlich auch bei anderen kristallwasserhaltigen Salzen beobachtet, welche bei bloßer Berührung, oder besser beim Zerreiben auf einander einwirken. Da nun das Lithiumchlorid weniger hygroskopisch ist und leichter sein Kristallwasser verliert, als das Calciumchlorid, so ist auf geglühtes Lithiumchlorid, wie Versuche 8 und 9 zeigen, das Chlormonoxyd beinahe ohne Einwirkung, wodurch auch die oben vorausgesetzte Beteiligung des Wassers an der Reaktion bestätigt wird. Bei Strontiumchlorid und Baryumchlorid sind die Bedingungen noch weniger günstig, weshalb dieselben mit Chlormonoxyd auch eine bedeutend schwächere Reaktion geben. Daraus folgt auch, daß bei

genügenden Vorsichtsmaßregeln absolut wasserfreies Calciumchlorid mit vollkommen trockenem Chlormonoxyd ebenfalls auf einander nicht einwirken würden, da aber die Versuche mit Lithiumchlorid genügend beweisend sind, habe ich die schwierigen derartigen Versuche mit Calciumchlorid unterlassen.

Versuch einer mechanischen Trennung der Bestandteile des Chlorkalks. Nachdem ich gezeigt habe, daß ein Gemisch von Calciumchlorid mit Calciumhypochlorit dieselbe Reaktionen wie Chlorkalk gibt, war es von Interesse, einen Versuch zu machen, den Chlorkalk auch mechanisch in seine Bestandteile zu trennen, um womöglich mehr Einsicht in seine Konstitution zu erhalten. Dieses konnte eventuell durch Abschlämmen geschehen. Zu den Flüssigkeiten, welche nach ihrem spezifischen Gewicht dem Chlorkalk am nächsten stehen, gehören vor allem Methyljodid und Äthyljodid, aber der Chlorkalk wirkt auf dieselben so rasch und energisch ein, daß an ein Arbeiten damit nicht zu denken ist.

Etwas bessere Resultate erhielt ich mit Kohlenstofftetrachlorid. Sogar bei längerem Stehen, während mehrerer Tage im Dunkeln unter Kohlenstofftetrachlorid, gibt schwacher Chlorkalk an letzteren nur Spuren von Chlor ab, — mehrere Bruchteile Milligramm auf 50—100 g Chlorkalk (bei Belichtung wird die Reaktion intensiver), so daß eine chemische gegenseitige Einwirkung in diesem Falle kaum zu befürchten ist. Infolge dessen schüttelte ich 50—100 g Chlorkalk in einer dunklen Stöpselflasche mittels der Schüttelmaschine mit 500 ccm Kohlenstofftetrachlorid während mehrerer Stunden, wobei der Chlorkalk sich zum Teil in ein gröberes, schweres Pulver zusammenballt, zum Teil als ein feineres Pulver kurze Zeit in der Flüssigkeit suspensiert bleibt. Bei rascher Arbeit gelingt es, dieses leichte Pulver mit der Flüssigkeit auf ein Filter zu bringen, und wenn man den Rückstand 4—5 mal mit neuen Mengen Kohlenstofftetrachlorid aufschwemmt und das feine Pulver auf neuen Filtern sammelt, kann man dasselbe beinahe vollständig vom gröberen Teil, der vom Kohlenstofftetrachlorid nicht mehr aufgeschwemmt wird, trennen. Je länger das Schütteln in der Maschine dauerte, desto besser gelingt das nachherige Aufschwemmen. Die auf dem Filter gesammelten Fraktionen wurden nach dem Verdunsten des Kohlenstofftetra-

chlorides analysiert. Das Schütteln dauerte in drei Versuchen 10 Stunden, 7 Stunden und 15 Minuten. Längeres Schütteln bewirkte keine bessere Trennung.

Ursprüngliche Zusammensetzung des Chlorkalks:		Chlor als HClO 16,71 %	Chlor als HCl 18,19 %	Verhältnis v. Chlor als HClO zu Chlor als HCl HClO : HCl = 1 : 1,09
10 Stunden	1. Fraktion	15,03 „	20,35 „	„ „ = 1 : 1,35
	6. „	18,49 „	16,19 „	„ „ = 1 : 0,88
7 „	1. „	14,93 „	19,10 „	„ „ = 1 : 1,28
	4. „	18,02 „	16,73 „	„ „ = 1 : 0,93
15 Minuten	1. „	14,74 „	18,91 „	„ „ = 1 : 1,28
	5. „	16,89 „	16,49 „	„ „ = 1 : 0,98

Die Fraktionen 6, 4 und 5 stellen das gröbere, unaufschwemmbare Pulver dar. Der Gesamtgehalt des Chlors in den einzelnen Fraktionen, multipliziert durch deren Gewichtsmengen, gibt die Gesamtmenge des Chlors in der angewandten Menge Chlorkalk, so daß kein Chlorverlust vorhanden war und somit auch Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Calciumbestimmungen wurden nicht gemacht, obgleich man auch erwarten konnte, daß die einzelnen Fraktionen bald mehr, bald weniger (freies oder zu basischem Salz gebundenes) Calciumhydroxyd enthalten würden; da sich aber dabei irgend welche Formeln kaum aufstellen ließen und es ganz unbestimmbar war, wie viel in den Fraktionen basisches Hypochlorit oder basisches Chlorid enthalten sein könnten, würden derartige Bestimmungen kaum von Nutzen sein.

Trotz der sehr mangelhaften Trennung der Bestandteile in den angeführten Versuchen, könnte man doch aus denselben den Schluß ziehen, daß der Chlorkalk kein einheitlicher Körper ist und komplizierte Salze von unbestimmter Zusammensetzung enthält, in denen zum Teil Hypochlorite, zum Teil Chloride überwiegend vertreten sind, möglicherweise als basische Salze. Ob die Hauptmasse aus der Verbindung Cl—Ca—OCl, welche Lunge annimmt, besteht, läßt sich nicht sagen; vielleicht haben wir im Chlorkalk, unter anderen Verbindungen, die Verbindung mit größerem Molekulargewicht, etwa $CaCl_2.Ca(OCl)_2$, oder ein mechanisch schwer trennbares Gemisch dieser beiden Salze mit Ätzkalk, oder auch eine Reihe komplizierter Salze vom Typus OH—Ca—OCl und OH—Ca—Cl, — für die Lösung dieser Frage haben wir bis jetzt kein genügendes Versuchs-

material. Wie gesagt, ist der Chlorkalk kein einheitlicher Körper, und obgleich die Verbindung Cl—Ca—OCl nicht ausgeschlossen, vielleicht auch sehr wahrscheinlich ist, so ist doch dieser Typus von Verbindungen in Bleichsalzen nicht obligatorisch; wenn der Chlorkalk auch komplizierte Doppelverbindungen enthält, reagieren dieselben doch in derselben Weise, wie die Gemische der entsprechenden Hypochlorite und Chloride.

Zu ähnlichen Schlüssen gelangt auch Wintelaer[1]) aus theoretischen Gründen, daß nämlich der Chlorkalk bestehen kann aus den Verbindungen: I. Cl—Ca—OH neben OCl—Ca—OH und im Absättigen begriffener freier HOCl und HCl neben einem Überschuß an Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat; II. oder: $CaCl_2$ neben $Ca(OCl)_2$ und freier, im Absättigen begriffener HOCl und HCl neben Hydroxylen und nicht dissoziiertem Kalkhydrat (event.); und III. aus Umwandlungsprodukten dieser usw.

Zahlen endlich, welche ebenfalls für derartige Kombinationen der Bestandteile im Chlorkalk sprechen, erhielt, noch vor über 40 Jahren, R. Fresenius.[2]) Indem er Chlorkalk etwa 10 mal nacheinander mit kleinen Mengen Wasser extrahierte und in den einzelnen Fraktionen unterchlorige Säure und Salzsäure bestimmte, fand er z. B. in der ersten Fraktion das Verhältnis HClO : HCl = 1 : 4,7416, in der letzten HClO : HCl = 1 : 0,2341, und in der mittleren Fraktion Zahlen, welche zwischen diesen beiden lagen.

Was nun die von mir zugrunde der Untersuchung gelegte Gleichung für die Bildung des Chlorkalks:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2\,H_2O$$

betrifft, so scheint es mir, daß dieselbe mit der Annahme von komplizierten neutralen oder basischen Verbindungen im Chlorkalk nicht im Widerspruch steht. Während in wäßrigen Lösungen die Reaktion glatt nach der Gleichung:

$$2\,MeOH + Cl_2 \rightleftarrows MeCl + MeClO + H_2O$$

verläuft, finden wir beim Chlorkalk verschiedene Komplikationen, wie beim Absorbieren des Chlors, so auch bei dessen Entweichen aus dem Chlorkalk infolge der Zweiwertigkeit des Calciums und des nicht flüssigen Aggregatzustandes, wobei im

[1]) Z. f. anorg. Chem. 33, 181. [2]) Ann. Chem. 118, 317.

ersten Falle z. B. das eine Hydroxyl im Calciumhydroxyd sich anders absättigen kann, wie das andere, im zweiten Falle der eine Säurerest anders wirken kann, als das andere usw. Auf diese Einzelheiten will ich an dieser Stelle nicht eingehen, da man sich über dieselben aus den mitgeteilten Ergebnissen meiner Untersuchung auch ohnehin leicht orientieren kann, das Prinzip der Umkehrbarkeit der Reaktion zwischen Basen und Chlor darunter aber nicht leidet.

Schlußbemerkung. Trotzdem die Hypochlorite so unbeständig sind, daß sie aus wäßrigen Lösungen nur in höchst zersetzlichen Kristallen und auch dabei nur ausnahmsweise erhalten werden konnten[1]), waren die Produkte, die ich aus Chlormonoxyd und Calciumhydroxyd oder Lithiumhydroxyd erhielt, ziemlich beständig, und erinnern in dieser Beziehung an den Chlorkalk. Nach dem Trocknen während mehrerer Tage im Exsikkator über Schwefelsäure konnte ich sie in diesem Zustande monatelang in Stöpselflaschen im Dunkeln aufbewahren, ohne daß sie starke Zersetzung erlitten, wie z. B die folgenden Analysen zeigen.

	LiOCl			$Ca(OCl)_2$		
Chlor als	HClO	HCl	$HClO_3$	HClO	HCl	$HClO_3$
13. April 1903	19,11	5,05	unbest.	19,84	8,03	3,89 %
13. Nov. 1903	15,74	5,26	2,52	18,66	8,56	4,16 „
20. April 1904	14,91	4,95	2,66	17,77	9,26	4,28 „

Eine derartige Beständigkeit dieser Produkte ließ vermuten, daß bei Abwesenheit von Wasser auch das Quecksilberhypochlorit, auf dessen Zersetzlichkeit bekanntlich die Bereitung der unterchlorigen Säure gegründet ist, längere Zeit bestehen kann. In der Tat gaben mir die Quecksilberrückstände von der Bereitung von Chlormonoxyd durchweg die Reaktion der unterchlorigen Säure, d. h. in eine konzentrierte Kaliumjodidlösung geschüttet, färbten sie Stärkekleister blau; bei dem darauffolgenden Entfärben mit ein paar Tropfen Natriumthiosulfatlösung und Ansäuern mit Salzsäure trat die Blaufärbung wieder auf und erforderte zum nochmaligen Entfärben wieder mehrere Tropfen Natriumthiosulfatlösung. Dieselbe Reaktion gaben die Rückstände auch nach 2—3wöchent-

[1]) $NaClO.6H_2O$ von Muspratt u. Smith, Chem. Centralbl. 1899, I, 405 u. 1061.

lichem Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure oder Ätznatronstücken, so daß eine einfache Absorption von Chlormonoxyd schwer anzunehmen ist.

Darauf machte ich verschiedene Versuche über die Einwirkung von feuchtem oder scharf getrocknetem Chlor auf gelbes und rotes, gewöhnliches und scharf geglühtes Quecksilberoxyd, und erhielt in allen Fällen, mehr oder weniger deutlich, dieselben Resultate. In einem der Versuche hielt ich gelbes Quecksilberoxyd mehrere Stunden lang unter flüssigem Chlormonoxyd; nach dem Abdampfen des letzteren und zweiwöchentlichem Trocknen des Produktes über Schwefelsäure und Ätznatron gab es 1,50 % bleichendes Chlor und enthielt folglich gegen 3 % Quecksilberhypochlorit, $Hg(OCl)_2$.

Inwiefern Spuren von Feuchtigkeit für die Reaktion zwischen Quecksilberoxyd und Chlor fördernd sind, oder ob die Reaktion auch bei absolut trockenen Substanzen vor sich geht, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden. Ebenso bleibt die Frage offen, ob das Quecksilberhypochlorit ein Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlormonoxyd ist, oder auch vielleicht ein Zwischenprodukt.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung über die Zusammensetzung des Chlorkalks lassen sich folgendermaßen zusammenfassen.

Der Chlorkalk ist das Produkt einer umkehrbaren Reaktion zwischen Chlor und Kalk. Andere Metallhydroxyde geben keine Bleichverbindungen mit einem ebenso hohen Chlorgehalt infolge der abweichenden Eigenschaften der freien Basen und der Metallchloride.

Die umgekehrte Reaktion der Chlorentwicklung aus bleichenden Verbindungen oder aus Gemischen von Hypochloriten und Chloriden findet nur in Gegenwart von Feuchtigkeit statt, in wäßriger Lösung des Metallchlorides und der durch Hydrolyse entstehenden unterchlorigen Säure.

Die Wirkung der Kohlensäure bei der Chlorentwicklung aus Chlorkalk beruht auf dem Freiwerden der unterchlorigen Säure und dem Neutralisieren des sich dabei bildenden freien Calciumhydroxydes.

Ganz dieselben Reaktionen geben Gemische von Calciumhypochlorit oder Lithiumhypochlorit mit Calciumchlorid.

Von den Metallchloriden ist zu diesen Reaktionen das Calciumchlorid am meisten geeignet, infolge der besonderen Eigenschaften seiner Verbindungen mit Kristallwasser.

Der Chlorkalk enthält komplizierte Verbindungen von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid. Das Vorhandensein der Verbindung Cl—Ca—OCl ist nicht bewiesen, aber wahrscheinlich.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Lithiumchlorid und Calciumchlorid läßt sich durch die Bildung von unterchloriger Säure auf Kosten des Kristallwassers der Chloride, darauf folgende Bildung von freien Basen, unter Chlorentwicklung, und deren Neutralisation durch unterchlorige Säure oder Chlor erklären. In Abwesenheit von Wasser findet die Reaktion nicht statt.

In Abwesenheit von überschüssiger Feuchtigkeit und in Gemisch mit Basen sind die Hypochlorite ziemlich beständig. In trocknem Zustande wird von Chlor oder Chlormonoxyd mit Quecksilberoxyd ziemlich beständiges Quecksilberhypochlorit gebildet.

St. Petersburg, Technol. Institut, Chem. Laboratorium.

Zur Frage nach der Ersetzbarkeit des Äthoxyls durch Radikale. Eine Synthese von Acetalsäureestern und von homologen Äthoxyakrylsäuren;

von

A. E. Tschitschibabin.

Im „Journ. der Russ. chem. Ges." ist soeben eine Abhandlung von S. Reformatzky:[1]) „Zur Frage nach der Fähigkeit von Methoxyl- und Äthoxylgruppen zur Ersetzung

---

[1]) J. d. Russ. phys. chem. Ges. **37**, 881 (1905); Ch. Centr. **1906**, I, 336.

durch Radikale. Eine Synthese von dreiwertigen Säuren" erschienen. Mit dieser Abhandlung hängt auch die Arbeit von S. Szokolowsky:[1]) „Die Einwirkung von Zink auf das Gemisch von Orthoameisen- und α-Brompropionsäureester; eine Synthese von Trimethylisobutantricarbonsäure" zusammen.

Der Verfasser der erstgenannten Abhandlung bezweifelt die gewöhnliche Erklärung der Reaktion zwischen den Estern und metallorganischen Verbindungen, die darin besteht[2]), daß man in der ersten Phase eine Anlagerung von metallorganischer Verbindung zur Carbonylgruppe des Esters, z. B.:

$$\text{a)}\quad R-C\begin{cases}O\\OC_2H_5\end{cases} + ZnR_1J = R-C\begin{cases}R_1\\OZnJ\\OC_2H_5\end{cases},$$

und schon in der zweiten Phase den Ersatz der Äthoxylgruppe durch Alkyl der metallorganischen Verbindung annimmt:

$$\text{b)}\quad R-C\begin{cases}R_1\\O\\OC_2H_5\end{cases} + ZnR_1J = R-C\begin{cases}R_1\\OZnJ\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Wie S. Reformatzky ganz richtig bemerkte, wurde solche Voraussetzung wegen der allbekannten großen Neigung der Carbonylgruppe zu den Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen, und außerdem, muß man hinzufügen, wegen der Analogie mit den Reaktionen der Säurehaloïdanhydride mit metallorganischen Verbindungen gemacht.

Statt dieser Erläuterung hält S. Reformatzky für wahrscheinlicher die zweite, nach welcher in der ersten Phase der Ersatz der Äthoxylgruppe durch das Radikal der metallorganischen Verbindung stattfindet, z. B.:

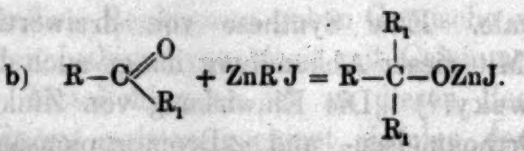
$$\text{a}_1)\quad R-C\begin{cases}O\\OC_2H_5\end{cases} + ZnR'J = R-C\begin{cases}O\\R_1\end{cases} + Zn(OC_2H_5)J,$$

und schon in der zweiten Phase das zweite Molekül der metallorganischen Verbindung sich an die Carbonylgruppe des gebildeten Ketons oder Aldehyds anlagert:

---

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 889; Ch. Centr. 906, I, 338.

[2]) S. z. B.: Wagner u. Laitzen, Ann. Chem. 175, 360 (1878); Kanonnikow u. Laitzen, Ann. Chem. 175, 334 (1875); D. Pawlow, Ann. Chem. 188, 110 (1876); Grignard, Compt. rend. 132, 331 (1900); Béhal, Compt. rend. 132, 480 usw.



b) $R-C(=O)-R_1 + ZnR'J = R-C(R_1)(R_1)-OZnJ.$

Den Hauptgrund zu solcher Annahme[1]) sieht der Verfasser in der leichten Fähigkeit der Äthoxyl- und der Methoxylgruppe, in Austauschreaktionen mit metallorganischen Verbindungen einzutreten. Freilich weist der Verfasser darauf hin, daß Versuche, diese Gruppen im Anisol und Phenetol und wahrscheinlich auch im Acetal durch das Radikal des α-Brompropionsäureesters zu ersetzen, zu negativen Resultaten führten. Dafür aber gelang es dem Verfasser, wie er meint, drei Äthoxylgruppen des Orthoameisensäureesters durch α-Brompropionsäureester zu ersetzen, gemäß der Gleichung:

$$3\,CH_3CH(ZnBr)COOC_2H_5 + CH(OC_2H_5)_3 = CH[CH(CH_3)COOC_2H_5]_3 + 3Zn(OC_2H_5)Br.$$

Eingehender wurde die bei dieser Reaktion entstehende Substanz auf Veranlassung von S. Reformatzky durch Szokolowsky untersucht.

Bei der Durchsicht der Beschreibung der Eigenschaften der von ihnen erhaltenen Verbindung fällt aber sogleich ein sonderbarer Umstand auf, daß diese Substanz, nach den Verfassern, der Ester der dreiwertigen Säure, die 10 Kohlenstoffatome enthält, bei 200°—201° siedet, während der Äthylester der einfachsten dreibasischen Säure $CH(COOC_2H_5)_3$ den Siedepunkt 256° hat. Andere Eigenschaften der Substanz führen zur völligen Überzeugung, daß sie kein Ester der Trimethylisobutantricarbonsäure ist. In der Tat gibt die Substanz beim Verseifen mit wäßriger Kalilösung das Salz einer kristallinischen Säure vom Schmelzp. 109°, deren Zusammensetzung und Äquivalentzahl (= 130) die Verfasser damit erklären, daß nur zwei Carbäthoxylgruppen verseift werden, die dritte aber unverseift bleibt, d. h. die Substanz soll die Struktur

$$CH(CH(CH_3)COOH)_2(CH(CH_3)COOC_2H_5)$$

haben.

[1]) Auf eine ausführlichere Kritik dieser Erläuterung, die ich von chemischer Seite für unwahrscheinlich halte, will ich hier nicht näher eingehen; eine solche wird an anderem Orte erfolgen.

Die Säure ist äußerst stabil gegen Alkalien; dagegen zersetzt Jodwasserstoffsäure sie schon in der Kälte, wobei eine reichliche Gasentwicklung stattfindet.

Diese sonderbaren Eigenschaften erklären sich leicht dadurch, daß in der Tat die Reaktion auch in diesem Falle der von mir entdeckten Reaktion[1]) zwischen Orthoameisensäureester und metallorganischen Verbindungen analog verläuft, daß nämlich nur eine Äthoxylgruppe des Orthoesters gemäß der folgenden Gleichung reagiert:

$$(C_2H_5O)_2CH(OC_2H_5) = BrZnCH(CH_3)CO_2C_2H_5 = (C_2H_5O)_2CH.CH(CH_3)CO_2C_2H_5 + Zn(OC_2H_5)Br,$$

wobei sich das Acetal des Formylpropionsäureesters bildet. Diese Substanz war bis jetzt unbekannt, doch für das isomere Acetal des Acetessigesters hat Claisen[2]) gezeigt, daß diese Substanz sehr leicht (schon beim Destillieren) Elemente des Alkohols abspaltet, den bei 199°—200° siedenden Ester der Äthoxycrotonsäure $CH_3C(OC_2H_5)=CH.CO_2C_2H_5$ gebend, welcher schon früher von Friedrich[3]) dargestellt wurde. Beim Verseifen dieses Esters entsteht die kristallinische β-Äthoxycrotonsäure, die gegen Alkalien beständig ist, jedoch schon mit verdünnten Säuren völlig zersetzt wird, wobei sich Kohlensäure entwickelt und Alkohol und Aceton entstehen:

$$CH_3C(OC_2H_5)=CH.COOH + H_2O = CH_3COCH_3 + C_2H_5OH + CO_2.$$

Nach Analogie darf man voraussetzen, daß das Acetal des Formylpropionsäureesters leicht in den Ester von Äthoxymethakrylsäure $CH(OC_2H_5)=C(CH_3)COOC_2H_5$ übergehen kann. Die elementare Zusammensetzung des Äthoxymethakrylsäureesters und der ihm entsprechenden Säure sind dieselben, wie die der von S. Reformatzky angenommenen Ester der dreiwertigen Säure, bezw. Estersäure; jedoch die Molekulargewichte sind halb so groß, wie bei den letzteren. Die völlige Analogie in den Eigenschaften der von S. Reformatzky dargestellten Substanzen einerseits und der β-Äthoxycrotonsäure und ihres Esters andererseits läßt keinen Zweifel zu, daß dieser Forscher die letzteren isomeren Verbindungen in den Händen hatte. Die einzige Tatsache, die dieser Erklärung widerspricht, nämlich die von Szokolowsky gefundene, für meine Formel

[1]) Ber. 37, 186 (1904). [2]) Ber. 26, 2731 (1893).
[3]) Ann. Chem. 219, 327 (1883).

zu hohe Molekulargewichtszahl erklärt sich ohne Zweifel dadurch, daß viele Säuren in benzolischer Lösung anomale (doppelte) Molekulargewichte haben.

Die unten beschriebenen Ergebnisse meiner Versuche bestätigen diese Erklärungsweise völlig. Ich habe nämlich gezeigt, daß sich als erstes Produkt der Reaktion ein Acetalsäureester bildet, der leicht Alkohol abspaltet (durch Einwirkung von verdünnten Säuren und zuweilen auch z. T. schon unter den Versuchsbedingungen) und in den β-Äthoxymethakrylsäureester übergeht. Die Dampfdichte dieses aus der Säure von Reformatzky in reinem Zustande dargestellten Esters, wie auch die Spaltung der Säure durch Mineralsäuren in Propylaldehyd, Alkohol und Kohlensäure sind mit der von mir vorausgesetzten Struktur in völliger Übereinstimmung. Die Reaktion mit Bromessigester geht der mit α-Brompropionsäureester ganz analog.

Demgemäß stellt die Reaktion zwischen Zink, Orthoameisen- und α-Halogensäureestern nur einen speziellen Fall der von mir entdeckten allgemeinen Darstellungsmethode von Acetalen vor und zeigt sich als eine neue Darstellungsmethode von Acetalen der β-Aldehydsäureester, wie auch von äthoxylierten Derivaten der Akrylsäure und ihrer Homologen.

Ich will noch erwähnen, daß von mir schon vor längerer Zeit Versuche, in einigen Fällen der Reaktion zwischen Orthoameisenester und Haloïdverbindungen das Magnesium durch Zink zu ersetzen, gemacht wurden. Einige Resultate dieser Versuche hoffe ich in kurzer Zeit mitzuteilen.

Experimenteller Teil.

Die Reaktion zwischen Orthoester, α-Bromestern und Zink wurde von mir so ausgeführt, daß die Substanzen in Kolben gebracht wurden, wobei ein Überschuß (10 % bis 20 %) von Bromester und Zinkspänen über die der oben angeführten Gleichung entsprechenden Menge genommen wurde. Der Anfang der Reaktion wurde durch Erwärmen fast bis zum Sieden und durch Zusatz eines kleinen Stückes des geätzten und dann getrockneten Zinks hervorgerufen. Nach dem Eintreten der starken Reaktion wurde der Kolben mit Wasser abgekühlt, so daß die Temperatur nicht über 60°—70° schritt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolben noch 2 Stunden lang bei 60°—70° auf dem Wasserbade erwärmt. Das dickliche Produkt wurde ins Wasser gegossen, und nach Zusatz von Äther und Abkühlen mit Schneewasser wurde das gebildete Zinkoxyd durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure unter Umschütteln aufgelöst, bis noch eine schwache Trübung

blieb. Dann wurde die Ätherschicht abgetrennt, die Wasserlösung noch einmal mit Äther ausgezogen; die vereinigten Ätherlösungen wurden dreimal mit ein wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Abdestillieren des Äthers mit einem kleinen Dephlegmator destilliert.

In den niederen Fraktionen fanden sich neben den kleinen Mengen der Ausgangssubstanzen noch bemerkbare Mengen von Säureestern, die durch Reduktion des Broms in Bromestern entstehen.

Über Einwirkung von α-Brompropionsäureester und Zink auf Orthoameisensäureester.

Unter oben beschriebenen Bedingungen erhielt ich aus 25 g Orthoester 15—18 g der von S. Reformatzky gegebenen Fraktionen 190°—225°, die nach ihm zum Hauptteil aus dem Ester der dreiwertigen Säure bestehen und durch deren Verseifen er die feste Säure (Schmelzp. 109°) erhielt.

Es zeigte sich aber, daß ich, als ich diese Fraktionen nach S. Reformatzky durch Kochen mit 10prozent. Kalilösung verseift hatte, beim vorsichtigen Neutralisieren der alkoholischen Lösung mit der theoretischen Menge verdünnter Salzsäure nur Spuren der festen Säure erhielt, die vor der völligen Neutralisation sich ausschied. Als Hauptprodukt entsteht eine flüssige Säure, die z. T. sich als Öl ausscheidet, zum Hauptteil aber durch dreimaliges Ausziehen der wäßrigen Lösung mit Äther und freies Verdampfen in der Glasschale der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung erhalten wird.

Diese Säure stellt eine dicke Flüssigkeit vor, die nur in ziemlich großer Menge Wasser löslich ist. Daß die rohe, so erhaltene Säure die Acetalsäure $(C_2H_5O)_2CH.CH(CH_3)COOH$ mit nur einer kleinen Beimischung der festen Säure, Schmelzpunkt 109° (β-Äthoxymethakrylsäure) vorstellt, dafür sprechen ihre Eigenschaften. Die Äquivalentzahl der rohen Säure, durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Kalilösung bestimmt, schwankte zwischen 165 bis 170 (Äquivalent der Acetalsäure = 175, — der Äthoxymethakrylsäure = 130). Die Menge des Silbers im Silbersalze, die durch fraktionierte Fällung der Kaliumsalzlösung mit Silbernitrat erhalten wurde, wobei die erste Fällung entfernt wurde, entspricht der Zusammensetzung des Salzes $C_8H_{15}O_4Ag$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	38,16	38,51 %.

Beim Versuche, die Säure zu destillieren, zersetzt sie sich völlig, wobei sich Kohlendioxyd entwickelt und im Rückstande eine kleine Menge der festen Säure, Schmelzp. 109° (β-Äthoxy-

methakrylsäure) bleibt. Das leicht bewegliche Destillat gibt zwei Fraktionen: 1. Siedep. 68°—72°, 2. 117°—122°. Da beide Fraktionen mit Säuren leicht in Propylaldehyd und Alkohol zerfallen, so läßt sich daraus schließen, daß die zweite Fraktion das Äthylacetal des Propylaldehyds (Siedep. 122,8°) in großer Menge enthält, und die erste Fraktion aller Wahrscheinlichkeit nach einen noch unbekannten Äthyläther des Propenylalkohols $CH_3CH{=}CH{-}OC_2H_5$ vorstellt, dessen Isomeres, Äthylisopropenylalkohol $CH_3C(OC_2H_5){=}CH_2$, Claisen[1]) durch trockene Destillation des Calciumsalzes der oben erwähnten β-Äthoxycrotonsäure erhalten wurde. Dieses Isomere zerfällt, wie Faworsky[2]) schon früher gezeigt hat, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, seiner Struktur gemäß, in Aceton und Alkohol. Die Struktur des Äthylpropenyläthers, als einer ungesättigten Verbindung, bestätigt sich noch dadurch, daß die Substanz einen für ungesättigte Verbindungen charakteristischen Geruch hat und sich unter heftiger Reaktion mit Brom verbindet. Die Untersuchung dieser interessanten Substanz wird von mir noch fortgesetzt.

Die Bildung der beiden erwähnten Substanzen kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOH = C_2H_5OCH{=}CH.CH_3 + C_2H_5OH + CO_2$.

II. $(C_2H_5O)_2CHCHCH_3 = (C_2H_5)O_2CHCH_2CH_3 + CO_2$.

Die Acetalsäure selbst ist sehr empfindlich gegen Mineralsäuren. Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich ein wäßriges Destillat, welches stark nach Aldehyd riecht und Aldehydreaktionen mit fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischem Silberoxyd gibt. Beim Stehen mit Silberoxyd in der Kälte entstand ein Silbersalz, welches durch Löslichkeitsverhältnisse und den Gehalt des Silbers (gef. Ag 59,45%, ber. $C_3H_5O_2Ag$: 59,67%) mit dem Silberpropionat identifiziert werden konnte. Den Verlauf der Reaktionen kann man folgendermaßen ausdrücken:

$(C_2H_5O)_2CHCH(CH_3)COOH + H_2O = CH_3CH_2CHO + 2C_2H_5OH + CO_2$.

Die Salze der Acetalsäure sind meistens gut löslich und nicht kristallisierbar. Das Baryumsalz, durch Sättigen der wäßrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und nachheriges Abdampfen der Lösung erhalten, stellt eine amorphe Masse dar, die bis jetzt nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die Salze der Schwermetalle (Pb, Hg, Cd, Zn), durch doppelte Umsetzungen erhalten, sind in wäßrigen Lösungen sehr unbeständig. Beim Stehen zersetzen sie sich langsam, beim Erwärmen rasch, wobei ein Niederschlag der

[1]) A. a. O.
[2]) Dies. Journ. [2] 37, 532 (1888).

basischen Carbonate ausfällt und Aldehydgeruch sich entwickelt. Das schon erwähnte Silbersalz ist in Wasser ziemlich gut löslich und fällt daher nur aus konzentrierten Lösungen aus. Die Lösung des Salzes fängt schon nach einigen Minuten an, metallisches Silber auszuscheiden. In festem Zustande ohne Zutritt von Licht ist es viel beständiger.

Aus dem trockenen Silbersalze der rohen Säure wurde durch Behandeln mit Jodäthyl in absoluter Ätherlösung ein Äthylester dargestellt, der zum grösten Teil bei 210°—215° unter geringer Zersetzung siedete. Beim Verseifen dieses dreimal destillierten Esters wurde die flüssige Acetalsäure zurückgewonnen. Dies beweist, daß das bloße Destillieren nicht hinreicht, um die Abspaltung der Elemente des Alkohols zu bewirken. Der eigenartige, an den des Acetessigesters erinnernde Geruch dieses Esters macht sich auch in den rohen Fraktionen 195°—225° bemerkbar.

β-Äthoxymethakrylsäure, $C_2H_5OCH{=}C(CH_3)COOH$ (Estersäure von S. Reformatzky). Die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf den Acetalsäureester geht nur in minimalem Maße in der für Acetale gewöhnlichen Richtung vor sich, d. h. unter Umwandlung der Acetalgruppe in die Aldehydgruppe. Die Bildung des Formylpropionsäureesters wird jedoch durch die charakteristische, für diese Substanz violette Färbung mit Eisenchlorid bewiesen. Die Hauptreaktion ist aber die Spaltung des Alkohols unter Bildung des β-Äthoxymethakrylsäureesters:

$$(C_2H_5O)_2CH.CH(CH_3)COOC_2H_5 =$$
$$(C_2H_5O)CH{=}C(CH_3)COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Ein Versuch zeigte, daß nach 12stündiger Behandlung des rohen Acetalesters mit der zehnfachen Menge 5prozent. Salzsäure unter häufigem Umschütteln in der Kälte der Ester nach dem Verseifen eine fast entsprechende Menge der von S. Reformatzky und Ssokolowsky beschriebenen festen Säure, Schmelzp. 109°, gab.

Da diese Säure sehr empfindlich gegen Mineralsäuren ist, führte ich ihre Ausscheidung so aus, daß die mit Schneewasser abgekühlte alkalische Lösung vorsichtig mit theoretischer Menge der verdünnten Salzsäure zerlegt wurde. Das ausgeschiedene Pulver wurde abfiltriert, 2- oder 3mal auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, unter Papier abgepreßt und im Exsikkator über Kalk getrocknet. Zum Reinigen kann die Säure aus kochendem Petroläther umkristallisiert werden, in welchem sie in der Kälte wenig löslich ist und nach Erkalten der warmen Lösung sich in ziemlich großen Prismen ausscheidet. In kaltem Wasser ist die Säure wenig löslich. Daß diese Säure nicht die ihr von S. Reformatzky und

Szokolowsky zugeschriebene Struktur hat, das beweist außer der Bildung aus dem Acetalester noch ihr Verhalten gegen Mineralsäuren, durch welche sie völlig zersetzt wird (wie S. Szokolowsky für Jodwasserstoffsäure bemerkt hat), wobei sie in Alkohol, Kohlensäure und Propylaldehyd zerfällt.

$$(C_2H_5O)CH:C(CH_3)COOH + H_2O = CH_3CH_2CO + C_2H_5OH + CO_2.$$

Die Bildung von Propylaldehyd wurde auch hier außer durch die Aldehydreaktionen noch durch Oxydation in Propionsäure (mit Silberoxyd) und auch den Gehalt des Silbers in deren Silbersalz bewiesen.

Um alle Zweifel betreffs des Molekulargewichtes der Säure zu beseitigen, wurde aus ihrem Sibersalz der Äthylester dargestellt. Das Silbersalz der Säure ist in Wasser schwer löslich und fällt beim Zusatz von Silbernitrat zur mit Ätzkali genau neutralisierter Lösung der Säure als Pulver nieder, das von der Mutterlauge abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einer porösen Platte, dann im Exsikkator bei Lichtabschluß getrocknet wurde.

Der durch zweistündiges Kochen der absolut ätherischen Lösung von Äthyljodid am Rückflußkühler mit trockenem Silbersalz dargestellte Äthylester siedete bei 200°—201°, hatte das spez. Gew. $d^{20}/_{0} = 0{,}9753$, und besaß einen angenehmen Fruchtgeruch, der vom Geruch des Acetalesters sich scharf unterscheidet. Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Dämpfen von Äthylbenzoat (Siedep. 213°) gab die Dampfdichtegröße = 5,71, während sie für den Ester der dreibasischen Säure von S. Reformatzky 10,94, für den Äthoxymethakrylsäureester 5,47 beträgt.

Zur Beschreibung von S. Reformatzky und Szokolowsky kann ich noch hinzufügen, daß das Kaliumsalz der Säure in Wasser sehr löslich ist und nach Verdampfen der Lösung sich als eine undeutlich kristallinische Masse ausscheidet. Die Säure selbst ist viel beständiger gegen Wärme, als die Acetalsäure; sie kann sogar zum Sieden gebracht werden, wobei sie nur langsam in Kohlensäure und obenerwähnten Äthylpropenyläther zerfällt. Wie es scheint, findet eine ähnliche Zersetzung in geringem Maße auch beim Kochen der alkalischen Lösung der Säure, sowie beim Verseifen ihres Esters statt.

Die Abspaltung von Alkohol und die Bildung des β-Äthoxymethakrylsäureesters aus dem Acetalester geht, wie es scheint, langsam auch unter den Bedingungen der Darstellung des Acetalesters vor sich, da das Produkt, welches durch langes Stehen der Mischung von Orthoameisenester, α-Brompropionester und Zink erhalten wurde, beim Verseifen schon beträchtliche Mengen des β-Äthoxymethakrylsäureesters ent-

hielt, was auch bei Versuchen von Reformatzky und Szokolewsky der Fall war.

Über Einwirkung von Bromessigester und Zink auf Orthoameisenester.

Die Versuche mit Bromessigester wurden ausgeführt, als ich die Wirkung der Mineralsäuren auf den Acetalester noch nicht kannte. Doch scheint es, als ob in diesem Falle aus noch nicht bekanntem Grunde die Abspaltung von Alkohol in hohem Grade schon bei Destillation des Reaktionsproduktes stattfindet.

Das Hauptprodukt der Reaktion siedet bei 190°—200°. Aus 25 g Orthoester erhielt ich 9—11 g solcher Fraktionen. Nach Verseifen dieser Fraktionen wurde mittels des oben beschriebenen Verfahrens eine feste Säure gewonnen, die sich als ein schwach gelbliches Pulver ausschied. Das Ausziehen der wäßrigen Lösung mit Äther gab noch eine kleine Menge der festen Säure, die mit einer kleinen Menge des Öls getränkt wurde.

Die getrocknete Säure wurde mit kochendem Petroläther ausgezogen, wobei die in Petroläther unlösliche gelbe Substanz im Rückstande blieb. Die Petrolätherlösung scheidet beim Erkalten die Säure in farblosen prismatischen Kristallen aus, die bei 110,5° schmelzen. Aus heißem Wasser scheidet sie sich in schönen nadelförmigen Kristallen und Prismen aus. In kaltem Wasser ist sie etwas löslicher als die β-Äthoxymethakrylsäure.

Die Analyse gab die der Äthoxyakrylsäure entsprechenden Zahlen.

0,2091 g Substanz gaben 0,1305 g H_2O und 0,3969 g CO_2.

	Berechnet für $C_5H_8O_3$:	Gefunden:
C	51,72	51,76 %
H	6,90	6,94 „

Die Säure, die nach ihrer Bildung die Struktur der β-Äthoxyakrylsäure, $CH(OC_2H_5)=CH.COOH$, haben muß, scheint mit der Säure identisch zu sein, die von Merz und Otto[1]) erhalten wurde. Wenn auch die genannten Forscher ihrer Säure die Konstitution der α-Äthoxyakrylsäure zuschrieben, so zeigte doch Claisen[2]), daß die Substanz von solcher Struktur ganz andere Eigenschaften hat, als die Säure von Merz und Otto, und sprach die Annahme aus, daß die Säure der genannten Forscher die Konstitution der β-Äthoxyakrylsäure besitzt.

---

[1]) Ber. 23, 1108 (1890).
[2]) Ber. 31, 1020 (1898).

Wie das oben beschriebene Homologe, ist die β-Äthoxyakrylsäure gegen Mineralsäuren sehr empfindlich, da sie damit in Kohlendioxyd, Alkohol und Aldehyd zerfällt, durch Geruch, durch Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischem Silberoxyd, sowie durch Oxydation zu Silberacetat (gef. Ag 64,52 %, ber. 64,67 %) nachgewiesen wurde.

$$CH(OC_2H_5)=CHCOOH + H_2O = CH_3CHO + C_2H_5OH + CO_2.$$

Das Silbersalz der Säure wurde genau wie das der Äthoxymethakrylsäure gewonnen. Es ist in Wasser schwer löslich und fällt als ein weißes Pulver aus. Im Exsikkator getrocknet, enthält sie kein Wasser, wie der Gehalt an Silber zeigte.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	48,43	48,21 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Säure, durch Gefrierpunktserniedrigung der benzolischen Lösung bestimmt, gab mir etwa die doppelte Zahl, als die theoretische für Äthoxyakrylsäure (217 statt 116), genau so, wie Szokolewsky für die β-Äthoxymethakrylsäure gefunden hat; doch das Verhalten der Säure, wie die Dampfdichte ihres Äthylesters (s. unten) lassen keinen Zweifel an der Richtigkeit der von mir angenommenen Strukturformel.

Aus dem trockenen Silbersalz wurde, wie oben, der Äthylester $CH(OC_2H_5)=CH.COOC_2H_5$ dargestellt; er siedet bei 195°—196° und ist eine Flüssigkeit vom spez. Gew. $d^{20}/_{0^\circ} = 0{,}9983$, $d^{0}/_{0^\circ} = 1{,}0174$, die einen angenehmen Äpfelgeruch besitzt. Die Resultate der Analyse bestätigen die obige Formel.

0,2002 g Substanz gaben 0,4273 g CO_2 und 0,1521 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	58,33	58,21 %
H	8,33	8,44 „.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Dämpfen von Äthylbenzoat gab die Zahlen 5,31 und 5,28 statt der theoretischen Zahl 4,99.

Die Untersuchung, besonders der ersten Produkte der Reaktion, wie auch ihrer Umwandelungen wird fortgesetzt.

Petrowskoje-Rosumowskoje bei Moskau, Landwirtschaftliches Institut.

Chemische Untersuchungen der Säuren im Harze der Fichte (*Pinus abies L.*);

von

Peter Klason und John Köhler.

Die als Hauptbestandteil in den Harzen der Nadelhölzer enthaltenen Säuren sind seit geraumer Zeit Gegenstand mehr oder weniger ausführlicher Untersuchungen gewesen. Mehrere Säuren sind hergestellt worden, aber nur wenige von diesen dürften wahre chemische Individuen sein.

Schon 1814 stellte Riess[1]) aus „weißem Pech" von *Pinus sylvestris* eine kristallisierte Substanz dar und etwa 10 Jahre nachher fand Baup[2]) im Harze von *Pinus Abies* eine kristallisierbare Säure, die er *Acide abiétique*, und in französischem Kolophonium aus *Pinus maritima* wieder eine andere kristallisierbare Säure, die er *Acide pinique* nannte.

Später benannte Laurent[3]) eine ebenfalls aus dem Harze (Galipot) von *Pinus maritima* dargestellte Säure Pimarsäure.

Cailliot[4]) beobachtete, daß Pimarsäure gegen Wärme empfindlich war und gibt an, daß dabei drei verschiedene Säuren entstehen. Aus einer heißen alkoholischen Lösung stellte er Dextropimar- und Pyromarsäure dar. Die dritte Säure wurde nur nachgewiesen. Pimarsäure drehte das polarisierte Licht links, ebenso wie Pyromarsäure und die nicht benannte Säure, während Dextropimarsäure rechtsdrehend war.

Später hat Vesterberg[5]) aus Galipot teils eine Dextropimarsäure dargestellt, die stärker rechtsdrehend ist, $[\alpha]_D = +72{,}5^0$, und einen höheren Schmelzpunkt, 210°—211° hat, teils auch eine Säure, die bedeutend stärker linksdrehend ist, als Cailliots Säuren. Vesterberg gibt die Drehung seiner

---

[1]) Jahrb. d. polytechn. Instituts in Wien I, S. 435 (1824).
[2]) Ann. Chim. Phys. XXX, I, 108.
[3]) Ann. Chem. 34, 272 (1840) und 68, 335 (1848).
[4]) Bull. Soc. Chim. 21, 387 (1874).
[5]) Ber. 18, 3331 (1885); 19, 2167 (1886); 20, 3248 (1887).

Lävopimarsäure zu $[\alpha]_D = -272^0$ und den Schmelzpunkt zu 140°—150° an. Die empirische Formel beider Säuren ist nach Vesterberg $C_{20}H_{30}O_2$ oder dieselbe, wie schon Laurent für Pimarsäure angegeben hat.

Kurz nach der Entdeckung von Baup zeigte Unverdorben[1]), daß im venetianischen Terpentin, Canadabalsam und in den Harzen von *Pinus silvestris* und *Pinus Abies* in den zwei ersten Harzen eine nicht kristallisierbare Säure, Pininsäure, und in den zwei letzten zugleich mit Pininsäure eine leicht kristallisierbare Säure, Silvinsäure, sich findet. Die Säuren wurden durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Äther getrennt. Silvinsäure war die schwer löslichste. Pininsäure ging beim Erhitzen in Kolopholsäure über, welche in Alkohol von bestimmter Konzentration schwerlöslich, während Pininsäure darin leichtlöslich war. Unverdorben zeigte auch, daß Pininsäure wie ihre Salze in Lösung an der Luft in ein in Petroleum und Terpentinöl unlösliches Harz übergeht, ähnlich dem in verschiedenen Pinusarten vorkommenden Harz, eben so, daß Silvinsäure nicht allein, aber mit Bleioxyd geschmolzen, Wasser abgibt und demnach ein Hydrat sei. Der Schmelzpunkt der Säure war über 100°. Unverdorben betrachtete wahrscheinlich seine Säure als identisch mit der von Riess und Baup, machte aber keine Analysen.

Nach Unverdorben haben mehrere Verfasser sich mit der Feststellung der Formel von Abietinsäure (Silvinsäure) beschäftigt, sind aber dabei oftmals von amerikanischem Kolophonium ausgegangen. Einige — Blanchet und Sell[2]), Rose[3]) u. a. — kamen dabei zu dem Resultat, daß die Harzsäuren Oxydationsprodukte von Terpentinöl sind. Da sich in dem Kalksalz der Sauerstoff der Base zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 4 verhält, nahmen sie die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ an. Trommsdorff[4]), Liebig[5]) und Rose zeigten jedoch durch neue Analysen, daß die Säure nach der Formel $C_{40}H_{60}O_4$ zusammengesetzt ist. Werden aber ihre Analysen umgerechnet

[1]) Pogg. Ann. 11, 27 (1827).
[2]) Ann. Chem. 6, 269 (1833).
[3]) Daselbst 13, 174 (1835); Pogg. Ann. 53, 372 (1841).
[4]) Ann. Chem. 13, 169 (1835).
[5]) Daselbst 13, 174 (1835).

mit dem Atomgewicht 12 für Kohlenstoff, so wird die Übereinstimmung schlechter und mehr in Übereinstimmung mit der von Mach[1]) angegebenen Formel $C_{19}H_{28}O_2$, die in den letzten Jahren ziemlich allgemein angenommen ist.[2]) In der Tat haben jedoch alle, wie später angegeben werden soll, eine mehr oder weniger oxydierte Säure gehabt.

Die Angaben über den Schmelzpunkt variieren zwischen 135° (Flückiger[3]) und 165° (Maly).[4])

Die von Mach aus amerikanischem Kolophonium dargestellte Säure schmolz bei 153°—154° und das optische Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = -66{,}68°$.

Die Angaben über die kristallographischen Verhältnisse sind mehr übereinstimmend. Die von Wulf[5]), Fock[6]) und Graber[7]) ausgeführten Messungen zeigen nur geringe Abweichungen, und dieses obwohl der Schmelzpunkt der verschiedenen Säuren sehr verschieden war. Die Kristalle werden von einigen Verfassern als trianguläre, von anderen als prismatische Tafeln angegeben. Abietinsäure kristallisiert im monoklinen System, während die von Brögger kristallographisch untersuchten Dextro- und Lävopimarsäuren im rhombischen System kristallisieren.

Die Pininsäure von Unverdorben ist sehr wenig untersucht und ihre Existenz ist sogar von mehreren Autoren bestritten worden. Rose[8]) hielt die an der Luft veränderte Silvinsäure für identisch mit Pininsäure. Maly[9]) hielt sie für identisch mit Abietinsäureanhydrid.

Versuche, die aus amerikanischem Kolophonium dargestellte Abietinsäure zu spalten, sind in den letzten Jahren von Tschirch und Studer[10]) ausgeführt. Die Methode be-

[1]) Sitzungsber. Akad. d. Wiss., Wien, 52, Abt. II b, 182, und 53, Abt. II b, 509.

[2]) Easterfield u. Bagley, Chem. Centralbl. 1904, S. 107 u. 1308.

[3]) Dies. Journ. 101 (1867), 2, 235.

[4]) Ann. Chem. 129, 94 (1864).

[5]) Ber. 13, 888 (1880).

[6]) A. a. O.

[7]) Zeitschr. f. Kristallogr. 1885, VII, 52.

[8]) Pogg. Ann. 53, 383 (1841).

[9]) Ann. Chem. 132, 249 (1864).

[10]) Arch. Pharm. 241, 495 (1903).

steht darin, daß Ätherlösungen der Säure nacheinander mit wäßrigen Lösungen von Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat und Natriumhydrat von bestimmten Konzentrationen behandelt werden. Die Ungleichheit in dem Verhalten zu diesen Reagenzien scheint aber viel zu gering zu sein, um darauf eine Trennungsmethode zu gründen. Die drei Spaltungsprodukte — α-, β- und γ-Abietinsäure — sind wahrscheinlich keine chemischen Individuen. Der Schmelzpunkt der drei Säuren ist für die α-Säure = 143°—153°, für die β-Säure = 145°—158° und für die γ-Säure = 153°—154°. Nur für die γ-Säure ist das spez. Drehungsvermögen bestimmt, $[\alpha]_D = -35{,}75°$. Die Verfasser haben keine Rücksicht auf die während der Ausführung der sehr zeitraubenden Methode notwendig eintretende Oxydation genommen. Die Analysen zeigen auch, daß teilweise oxydierte Säuren vorlagen. Besonders die α-Säure scheint größtenteils oxydierte Harzsäure gewesen zu sein.

Untersuchungen von Tschirch und Koritschoner[1]) über das Harz von *Abies sibirica*, nach derselben Methode ausgeführt, haben kaum bemerkenswerte Resultate gegeben.

Von früheren Darstellungsmethoden für Abietinsäure besteht diejenige von Maly u. a. darin, daß das Kolophonium oder das Harz längere Zeit mit Alkohol von 70 % digeriert wird, wonach der Rückstand in heißem 90prozent. Alkohol gelöst wird. Die bei Abkühlung auskristallisierte Säure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Maly war der Meinung, daß Kolophonium und klares Harz das Anhydrid von Abietinsäure enthielt, welches durch Behandlung mit wäßrigem Alkohol hydratisiert wurde. Er schreibt: Über Schwefelsäure getrocknetes klares Kolophonium wurde mit Alkohol von 80 % übergossen. Nach der Lösung wurden ein paar Tropfen Wasser zugesetzt. Nachdem die Masse kristallinisch geworden war, wurde sie erst über Schwefelsäure und dann auf dem Wasserbade getrocknet, bis nach mehreren Tagen das Gewicht blieb unverändert. Die Gewichtszunahme war dabei 3,1 %, während sie nach der Theorie 3,8 % gewesen sein sollte.

Als Beweise für die Richtigkeit seiner Auffassung führt

[1]) Arch. Pharm. 240, 568, 584 (1902).

Maly u. a. Analysen von Harz aus *Pinus Abies* an, das durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Öl befreit wurde. Diese Analysen zeigen aber ungefähr 0,5 % zu wenig Kohlenstoff und 0,4 % zu viel Wasserstoff. Maly glaubt, daß dieses darauf beruht, daß die Proben auch etwas Abietinsäurehydrat enthielten, „welches leicht gebildet wird, wenn nicht jede Berührung mit feuchter Luft vermieden wird.“[1])

Durch Erhitzen kann die Abietinsäure, sagt Maly, nicht vom Hydratwasser befreit werden.

Gegen den ersten Beweis von Maly kann bemerkt werden, daß die Gewichtszunahme wahrscheinlich durch Oxydation zustande gekommen ist, und was seine Analysen betrifft, so ist klar, daß das Harz noch Öl enthielt, was ja auch aus dem niedrigen Schmelzpunkt, 90°—100°, hervorgeht.

So schwach sind die Gründe für das in Jahrzehnten allgemein angenommene Vorkommen von Abietinsäureanhydrid in amorphen Harzen.

Nach einer anderen Methode für die Darstellung von Abietinsäure wird das Rohmaterial in Alkohol gelöst, wonach trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wird. Eine kristallisierte Masse wird dann ausgeschieden, die durch Umkristallisation gereinigt wird.

Vesterberg[2]) hat gezeigt, daß beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Ätherlösung von Dextropimarsäure ihr Drehungsvermögen herabgesetzt wird, und schreibt dieses Verhalten der Einwirkung des Gases zu. Es kann aber ebenso gut eine Folge der dabei stattfindenden Erhitzung sein.

Sowohl Abietinsäure wie Pimarsäure sind auch im Vakuum destilliert worden. Die Angaben darüber sind aber sehr verschieden.

Laurent[3]) und Duvernoy[4]) geben an, daß dabei Pimarsäure in Silvinsäure übergeht, während Siewert[5]) sagt, daß sowohl Pimarsäure wie Abietinsäure unverändert sublimiert werden können. Vesterberg gibt an, daß Dextropimarsäure ohne nennenswerte Veränderung im Vakuum destilliert werden

---

[1]) A. a. O. S. 8. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.
[4]) Ann. Chem. 148, 147 (1868).
[5]) Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 14, 311 (1859).

kann; ob das Drehungsvermögen hierbei verändert wird, ist nicht angegeben.

Einige Verfasser (Laurent, Siewert, Tschirch und Studer u. a.) geben an, daß die Säure nach der Destillation besser kristallisiert als vorher. Endlich haben auch Easterfield und Bagley[1]) die leichte Kristallisation von erhitzten Harzsäuren angedeutet. Daß diese erhöhte Kristallisierfähigkeit eine Folge von durch Erhitzen stattgefundene Umlagerung ist, wollen wir im folgenden zeigen.

Bei der Destillation von „Kolophonium" im Vakuum haben Bischoff und Nastvogel[2]) eine rechtsdrehende Substanz dargestellt. Sie wurde erhalten bei 10 mal wiederholter Destillation der ersten Fraktion mit dem Siedep. 248°—250°. Die Substanz wurde Isosilvinsäureanhydrid ($C_{40}H_{58}O_{33}$) genannt und drehte das Licht $[\alpha]_D = +63°$. Easterfield und Bagley nennen diese Säure „amorphe Abietinsäure". Sie ist wahrscheinlich identisch mit unserer β-Kolophonsäure.

Theoretischer Teil.

Das am meisten vorkommende selbstgeflossene Fichtenharz st eine undurchscheinende, zähe und klebrige Masse, welche aus der Wunde des Baumes hervorgequollen ist. Diese Masse ist graugelb und bisweilen, besonders bei älterem Harz, von kleinen roten Körnern durchsetzt, die ihm eine rötliche Farbe erteilen.

Das Harz bildet auch bisweilen gelbweiße Massen, welche von der Wunde über die Borke geflossen sind. Solches Harz ist weniger plastisch als das erste und läßt sich daher leicht abbrechen.

Oftmals sieht man auch, wie während des Hochsommers aus Rissen in den Borken und aus Zweiglöchern eine wasserklare zähe Flüssigkeit aussickert, welche mit der Zeit gelb und hart wird, aber dauernd durchscheinend ist. Schon aus dem Äußeren sieht man also, daß das Harz keine homogene Substanz ist.

Zwischen diesen drei verschiedenen Arten von Harz finden

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 23, 1919 (1896).

sich natürlich keine scharfen Grenzen. Sie können auch zusammen vorkommen. So viel wir beobachtet haben, wird dieses Harz in seinen verschiedenen Formen immer in der wärmeren Jahreszeit gebildet. Wir werden es daher Sommerharz benennen.

Es findet sich auch eine andere Art von Fichtenharz, das wesentlich andere Eigenschaften als das Sommerharz hat. Dieses Harz, daß wir im folgenden Winterharz nennen wollen, ist von uns im Winter und Frühling, Januar bis April, in der Umgebung von Stockholm eingesammelt worden. Man findet es auch an Föhren. Es kommt sehr spärlich vor und findet sich unter den Borken des Baumes und scheint daher früher nicht beobachtet zu sein. Es ist völlig weiß und kristallisiert und gleicht täuschend dem Zucker. Es enthält keine bestimmbare Mengen von Öl und hat einen milden aromatischen Geruch. Bei der Untersuchung ist es als eine analysenreine Mischung von Harzsäuren des Typus $C_{20}H_{30}O_2$ erkannt worden. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 140°. Es ist stark linksdrehend mit etwas variierender Stärke. Die bis jetzt gefundene höchste Zahl ist $[\alpha]_D = -150{,}46°$. Beim Umkristallisieren aus Alkohol werden blätterförmige Kristalle erhalten mit gesteigertem Drehungsvermögen und erhöhtem Schmelzpunkt ($[\alpha]_D = -165{,}8°$, Schmelzp. = 144°—148°). Es sind somit wenigstens zwei Säuren vorhanden, von welchen die linksdrehende die schwerlösliche ist.

Das Winterharz ist sehr empfindlich gegen Erwärmen. Durch Erhitzen in zugeschmolzenem Rohr mit Alkohol bis 100° wurde das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -145{,}0°$ bis $[\alpha]_D = -47{,}8°$ herabgedrückt. Die weiteren Veränderungen haben wir noch nicht verfolgt.

Bei der Vakuumdestillation von dem in Petroleumäther löslichen Teil des Sommerharzes, welches wahrscheinlich aus denselben Säuren, wenn auch in anderen Verhältnissen besteht, wie im Winterharz, wurden isomere, in jeder Beziehung stabilere Säuren als die genannten erhalten. Die eine davon dreht etwa $[\alpha]_D = -60°$ und schmilzt scharf bei 198°—199°. Wahrscheinlich ist diese Säure aus der stark linksdrehenden im Winterharz hervorgegangen. Die zweite von den Säuren im Winterharz (die rechtsdrehende?) findet sich — auch diese

wahrscheinlich umgewandelt — als eine, aus dem Destillat erhaltene isomere rechtsdrehende Säure wieder. Diese Säure ist leichter löslich, als die früher erwähnte aus dem Destillate erhaltene linksdrehende, ist aber noch nicht in völlig reiner Form dargestellt. Sie kristallisiert in kleinen Prismen, schmilzt bei etwa 168°—173° und dreht das polarisierte Licht $[\alpha]_D = +52°$.

Die Empfindlichkeit gegen Erwärmung, die sich bei den Säuren aus Fichtenharz findet, ist wahrscheinlich auch bei den Harzsäuren anderer Pinusarten vorhanden. Da bei der Darstellung von Harzsäuren die Lösungen gewöhnlich erwärmt worden sind, ist es kaum wahrscheinlich, daß eine ursprüngliche unveränderte Säure je dargestellt worden ist. Besonders gilt dieses, wenn man von Kolophonium ausgegangen ist, welches ja durch starkes Erhitzen von Harzen entstanden ist.

Es scheint uns daher zweckmäßig, den durch Erhitzen veränderten Säuren einen besonderen Gattungsnamen zu geben, und zwar **Kolophonsäuren**. Die obengenannte linksdrehende nennen wir bis auf weiteres die α-, die rechtsdrehende die β-Kolophonsäure.

Die ursprünglichen, im Harze vorkommenden chemisch wie physikalisch mehr aktiven Säuren wollen wir **Sapinsäuren** nennen (lat. *sapinus*, fr. *sapin*).

Die früher aus Fichten- und Föhrenharz wie auch aus amerikanischem Kolophonium dargestellten Säuren, wie Abietinsäure, Silvinsäure, Pininsäure und vielleicht auch Kolopholsäure, sind wahrscheinlich alle Mischungen von obengenannten Kolophon- und Sapinsäuren, wozu vielleicht noch andere Säuren kommen werden. Man könnte freilich die α- und β-Kolophonsäure auch α- und β-Abietinsäure nennen. Dann würde man sie aber mit den gleichbenannten Säuren von **Tschirch** verwechseln.

Durch Vakuumdestillation von **amerikanischem** Kolophonium und Behandlung des Destillates, wie bei Darstellung der genannten Kolophonsäuren, sind auch ähnliche Säuren erhalten worden. Diese Untersuchung ist aber noch nicht abgeschlossen.

Die Veränderung der Harzsäuren beim Erhitzen besteht wahrscheinlich in einer geometrischen Umlagerung derselben

Art, wie diejenige, die beim Erhitzen von einbasischen Zuckersäuren mit organischen Basen stattfindet. Möglicherweise unterliegt ein Teil der Harzsäuren beim Erhitzen einer ähnlichen Veränderung wie unter denselben Umständen die beiden Pinene, wenn sie in inaktives Dipenten übergehen derart, daß struktur-isomere Säuren entstehen.

Die α- und β-Kolophonsäure sind isomorph, sie kristallisieren in willkürlichen Verhältnissen, völlig einheitliche Kristalle bildend.

Es ist jedoch wahrgenommen worden, daß, während die α-Kolophonsäure nur die rechte hintere Pyramidebene entwickelt, sich bei der β-Kolophonsäure sowohl die rechte wie die linke hintere Pyramidebene findet, die linke jedoch, wie es scheint, etwas stärker entwickelt ist.

Daß die beiden Kolophonsäuren isomorph sind, erklärt auch die Schwierigkeit, sie durch Kristallisation zu trennen. Gemischt kristallisieren sie sogar am besten.

Daß die Harzsäuren autooxydabel sind, ist, wie erwähnt, schon vor uns gezeigt worden, wiewohl diese für das praktische Arbeiten mit diesen Säuren fundamentale Beobachtung bei den neueren Forschern fast in Vergessenheit geraten ist.

Die Sapinsäuren werden vorzugsweise leicht oxydiert und die dabei entstandene Säure $C_{20}H_{30}O_3$ nimmt weiter Sauerstoff auf, so daß eine ganze Serie oxydierter Säuren entstehen kann. Ein Mittel, die Oxydation zu begrenzen oder die verschiedenen oxydierten Säuren zu trennen, haben wir noch nicht gefunden. Diese Oxydationsprodukte sind amorph und in Petroleumäther unlöslich, wodurch sie von den kristallisierten Harzsäuren getrennt werden können. Im Verhältnis zu den letzten sind sie auch in Terpentinöl schwerlöslich.

Die Empfindlichkeit der Harzsäuren gegen Sauerstoff ist im Sommer und Winter sehr verschieden. In den Monaten Mai bis August ist es sogar unmöglich, mit den Sapinsäuren zu arbeiten. Es ist entschieden nicht die Temperatur, die dabei eine Rolle spielt. Entweder muß das Licht oder eine noch unbekannte Ursache dabei wirksam sein. Dieses interessante Verhalten haben wir aber noch nicht näher verfolgt.

Die Oxydationsprodukte sind durch ihr Unvermögen zu kristallisieren und relative Schwerlöslichkeit in Terpentinöl —

ein Verhalten, das eine große Klebrigkeit zur Folge hat — sehr geeignet, eine Schutzdecke zu bilden, wenn der Baum verwundet wird. Die kristallisierbaren Säuren dagegen geben im Anfange dem Harz eine gewisse Steifheit, welche verhindert, daß es vom Baume abfließt. Um ein geeignetes Schutzmittel zu sein, muß daß Harz Terpentinöl enthalten, was ja auch immer der Fall bei dem Sommerharz ist.

Der Umstand, daß Harzsäuren und Terpene gewöhnlich zusammen vorkommen, daß die Terpene mit der Zeit „verharzt" werden, daß eine gewisse Übereinstimmung in ihren Formeln stattfindet, hat bewirkt, daß man ganz allgemein annimmt, daß die Harzsäuren Oxydationsprodukte von Terpenen sind, wiewohl dieser Zusammenhang niemals direkt nachgewiesen ist. Daß aber nicht immer dieser Zusammenhang stattfindet, wollen wir hier zeigen.

Beim Einsammeln des oben erwähnten Winterharzes wurde eine Beobachtung gemacht, die zeigt, daß die Harzsäuren in diesem Harz nicht von Terpenen, wenigstens mit bis jetzt bekannten Eigenschaften, entstehen.

Es wurde nämlich einmal im Winter beobachtet, daß, nachdem die Rinde weggenommen und das Harz freigeworden war, eine wasserhelle Flüssigkeit ausfloß. Etwas von dieser wurde in einem Probierrohr aufgesammelt, das unmittelbar nachher verschlossen wurde. Am Tag nachher war sowohl die Flüssigkeit am Baume wie im Probierrohr in ein Harz verwandelt, das in jeder Beziehung dem oben genannten Winterharz glich. Es hatte einen Schmelzpunkt von etwa 140°. Die flüssige Form kann somit nicht eine Lösung des Harzes in einem flüchtigen Lösungsmittel sein. Der Übergang von flüssiger in fester Form muß entweder durch Isomerie oder Polymerie oder, was uns weniger wahrscheinlich ist, durch Oxydation hervorgebracht sein. Es scheint hier eine große Ähnlichkeit stattzufinden zwischen diesen Verhältnissen und denjenigen, die beim Übergang von der Muttersubstanz des Kautschuks — dem Latex — in diesen selbst sich abspielen.

Ob diese Muttersubstanz des Harzes im Winter gebildet worden ist, kann nicht ermittelt werden; daß es aber der Fall ist mit dem Harze, ist sehr wahrscheinlich, besonders da weder Terpentinöle noch Oxydationsprodukte anwesend waren.

Das Drehungsvermögen des Winterharzes ist viel stärker, als dasjenige des Sommerharzes. Ein rechtsdrehendes Harz haben wir aber nicht gefunden. Es ist aber sehr wohl möglich, daß besondere Varietäten ein rechtsdrehendes Harz hervorbringen können. Es scheint auch, daß der Terpentingehalt des Sommerharzes die Oxydation der Harzsäuren beschleunigt. Sommerharz enthält gewöhnlich wenigstens 50 % oxydierte Harzsäuren.

Experimenteller Teil.

Das von uns zu diesen Untersuchungen benutzte Fichtenharz war von uns selbst in der Umgebung von Stockholm eingesammelt.

1. Darstellung des Terpentinöles aus dem Fichtenharz.

Durch Destillation mit Wasserdampf wurde das Terpentinöl vom Harze getrennt; es machte etwa 6 % des Harzes aus. Nach der Destillation über Natrium war der Siedepunkt 158°—168°. Spez. Gew. = 0,866 und das Drehungsvermögen $[\alpha] = -10{,}61°$. Dieses Terpentinöl soll nach Kusiloff[1]) inaktives Pinen und l-Isoterpen enthalten.

2. Darstellung des Gemisches von α- und β-Kolophonsäuren.

Der Rückstand, nachdem das Terpentinöl abdestilliert worden war, ist eine unklare, graugelbe harte Masse. Schon unter 100° erweicht sie, schmilzt aber klar erst bei etwa 140°. Nach dem Erstarren gleicht sie gewöhnlichem Kolophonium. Wegen der großen Menge von Oxydationsprodukten ist die Farbe dunkel und die Masse schwellt auf beim Klarschmelzen.

Wird das Rohharz mit Petroleumäther behandelt, so wird der größte Teil der genannten Oxydationsprodukte als darin unlöslich abgetrennt. So gelingt es jedoch nicht, die beiden Substanzen völlig voneinander zu trennen, weil das Harz noch etwas Terpertinöl und andere Öle (Polyterpene) enthält,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 123.

welche die oxydierten Harzsäuren etwas löslich in Petroleumäther machen. Es scheint auch, daß eine Lösung von Harzsäuren in Petroleumäther etwas lösend auf die Oxydationsprodukte wirkte.

In Äthylalkohol und Chloroform löst sich das Harz völlig, Äther und Methylalkohol lösen dagegen nicht alle Oxydationsprodukte.

Für die Darstellung des Kolophonsäuregemisches wurde das terpentinfreie und feinpulverisierte Harz wiederholt mit Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmen behandelt. Nach dem Abdestillieren des Petroleumäthers wurde der Rückstand im Vakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen. Im Rückstande blieben dabei neben unveränderten Harzsäuren die Oxydationsprodukte derselben, welche sonst die Kristallisation mehr oder weniger verhindern.

Bei etwa 20 mm Vakuum geht die harzsäureführende Fraktion zwischen 250° und 300° über. Das unter 250° Übergehende bestand außer wenig Harzsäure hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen (Polyterpene?) von unbekannter Zusammensetzung. Unter geeigneten Verhältnissen erhält man die Harzsäuren dabei als ein prachtvolles, lichtgelbes Kolophonium. Wird es in der Wärme mit der wenigst möglichen Menge Petroleumäther gelöst, so kristallisieren die Harzsäuren beim Abkühlen in reichlicher Menge aus. Daß die so erhaltenen Kolophonsäuren nicht dieselben sind, wie diejenige im undestillierten Harz, kann als sicher angenommen werden. Man kann nämlich auch ohne Vakuumdestillation die Oxydationsprodukte so gut wie vollständig durch Behandlung mit einer großen Menge Petroläther entfernen. Nach dem Beseitigen des Petroleumäthers durch Destillation im Wasserbade fing der Rückstand erst nach 6—7 Wochen an zu kristallisieren. Die in dieser Weise in großen blattförmigen Kristallen erhaltenen Säuren gleichen im Aussehen den Sapinsäuren, sind aber noch nicht näher untersucht.

Es können auch nicht die Ole sein, die die Kristallisation erschwert haben, denn das Resultat wurde dasselbe, auch wenn die ölführende Fraktion zusammen mit der die Harzsäuren enthaltenden genommen wurde.

Es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, daß bei der

Destillation die eine oder beide Harzsäuren in isomere schwerlösliche und leichter kristallisierbare Säuren verwandelt werden.

Die Kristalle wurden durch Waschen mit Petroleumäther, bis ein völlig weißes Kristallmehl erhalten war, gereinigt, wobei jedoch ein großer Teil der Kristalle sich wieder löste. Was die Ausbeute sehr beeinträchtigt, ist die bei der Kristallisation stattfindende Oxydation, deren Produkte für die Kristallisation sehr hinderlich sind.

Aus 2150 g Rohharz wurden in genannter Weise erhalten 150 g Rohterpentinöl, 750 g (700 g oxydierte Säuren und 50 g Verunreinigungen) in Petroleumäther Unlösliches und 1250 g darin Lösliches. Dieses letztere gab bei der Destillation 400 g Rückstand und 850 g Destillat. Aus dem Destillate wurden schließlich erhalten 145 g kristallisierte Kolophonsäuren und 705 g Öle und leichtlösliche Kolophonsäuren.

Wie schon gesagt, steht die Menge oxydierter Harzsäuren, die im Petroläther gelöst werden, im umgekehrten Verhältnis zur Menge des Lösungsmittels. Es ist daher praktisch, soviel Petroläther wie möglich anzuwenden; desto weniger bleibt der Rückstand bei der Destillation und um so größer wird die Ausbeute.

Das erhaltene kristallinische Harzsäuregemisch löste sich leicht in allen für Harze gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Drehungsvermögen der bei diesem Versuche erhaltenen Säuren war $[\alpha]_D = +28{,}14^0$, der Schmelzp. war 168^0—172^0. — Es ist somit klar, daß das Gemisch eine rechtsdrehende Säure enthält.

Bevor wir die Versuche, die Kolophonsäuren von einander zu trennen, anführen, wollen wir die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wiedergeben.

3. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der Kolophonsäuregemische.

Es wurde erst aus Eisessig umkristallisiert, wobei große, rektanguläre Blätter erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 167^0 und eine Lösung davon war schwach linksdrehend. Zur Analyse I wurde lufttrockene Substanz verwendet, zur Analyse II geschmolzene.

I. 0,3020 g gaben 0,8792 g CO_2 und 0,2610 g H_2O.
II. 0,1935 g gaben 0,5633 g CO_2 und 0,1794 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	79,47	79,40	79,39 %
H	9,93	9,60	10,29 „
O	10,60	11,00	10,32 „

Molekulargewichtsbestimmung mit Eisessig als Lösungsmittel.

	g-Substanz in 100 g Eisessig	Gefrierpunkts-erniedrigung	Mol.-Gew. Gef.:	Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$:
I.	1,9634	0,253°	302,6	302,0
II.	1,4766	0,198°	290,8	—

Dieselbe Zahl wurde erhalten, wenn die Säure, in Alkohol gelöst, mit Überschuß von $n/2$-Alkali versetzt und mit $n/2$-Salzsäure zurücktitriert wurde.

	g-Substanz	$n/2$ KOH	Mol-Gew. Gefunden:	Mol-Gew. Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$:
I.	0,7787	5,136	301,2	302,0
II.	0,6266	4,157	303,0	—

Derselbe Wert wurde erhalten, wenn die Säure mit Überschuß von Alkali erhitzt wurde.

Wie leicht die Säuren oxydiert werden, ersieht man daraus, daß die zu den oben angeführten Analysen benutzte Substanz bei der Analyse zwei Wochen nachher C = 78,56 %, H = 9,45 % gab.

Es ist somit klar, daß, wenn bei früheren Untersuchungen von Abietinsäure Zahlen erhalten wurden, die auf die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ deuten, dieses seinen Grund darin hatte, daß die Säure Sauerstoff aufgenommen hatte.[1])

4. Verhalten des Säuregemisches beim Erhitzen.

Rechtsdrehendes Säuregemisch. Von einem Säuregemisch, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +48{,}47°$ war, wurden 0,9 g in Alkohol gelöst und diese Lösung in zugeschmolzenem Rohr in einer Kohlensäureatmosphäre 28 Stdn. lang bei 100° erhitzt. Nachher zeigten die Säuren ein Drehungsvermögen von + 48,59°.

2 g eines Gemisches mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30{,}34°$ wurden bei 19 mm Vakuum destilliert, wobei der

[1]) Nach dem Erscheinen dieser Abhandlung in schwedischer Sprache (März 1905) liegt eine Mitteilung über die Zusammensetzung der Harzsäuren in amerikanischem Kolophonium von P. Levy vor. Er gibt dieselbe Formel an. (Zeitschr. angew. Chem. XVIII, H. 44).

Siedep. 255°—260° war. Nach der Destillation war das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +34{,}05°$. Nach nochmaliger Destillation war es fast dasselbe: + 34,16°.

Linksdrehendes Säuregemisch. Vor dem Versuche zeigte es $[\alpha]_D = -17{,}02°$, Schmelzp. 174°—178°. Es wurde 4 mal im Vakuum destilliert. Nach jeder Destillation wurde das Drehungsvermögen untersucht.

Nummer der Destillation	g-Substanz, die destilliert wurde	Druck in mm	Siedepunkt	Temp. bei Beendung der Destillation	Destillate	
					Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
1	7,0	12,0	245°—246°	248°	174°—177°	— 8,70°
2	5,5	13,5	260°—275°	280°	170°—175°	— 3,59°
3	5,0	14,0	246°—250°	250°	170°—175°	— 3,35°
4	—	12,5	245°—247°	—	166°—174°	— 3,24°

Der Rückstand nach der ersten Destillation wog 0,63 g. Bei der Behandlung desselben mit Petroleumäther blieb eine geringe Menge der Oxydationsprodukte ungelöst. Bei den folgenden Destillationen war der Rest unbedeutend.

Beim Erhitzen tritt somit immer eine Verstärkung des Drehungsvermögens nach der positiven Seite auf, ein Zeichen, daß die linksdrehende Form empfindlicher ist gegen Wärme, als die rechtsdrehende.

5. Salze des Säuregemisches.

Es wurden aus dem Säuregemisch einige Salze dargestellt, mit deren Zuhilfenahme versucht wurde, die Säuren zu trennen. Neutrale Kalium- und Natriumsalze konnten kristallisiert nicht erhalten werden. Nach unserer späteren Erfahrung bei den Ammoniumsalzen ist es wahrscheinlich, daß saure Salze kristallisiert erhalten werden können.

Saures Ammoniumsalz, $NH_3 . 2C_{20}H_{30}O_2$.

Das Säuregemisch wurde in Alkohol von 95% und Ammoniak gelöst, wonach die Lösung ein- bis dreifach mit Wasser verdünnt wurde. Nach kurzer Zeit kristallisieren saure Salze von obenstehender Zusammensetzung in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln, strahlenförmig geordnet. In

durchfallendem Licht hatten die Salze einen blaugrünen Farbenton. Wird die Lösung noch mehr verdünnt, so gelatiniert sie, bei noch größerer Verdünnung wird das Gelee wieder gelöst. Die sauren Salze sind in Alkohol von 95 % leichtlöslich, in verdünntem schwerlöslich. In Wasser sind sie unlöslich oder richtiger, es wird davon nur Ammoniak aufgenommen.

Mit wäßrigem Ammoniak gelatinieren sie und werden von ammoniakhaltigem verdünntem Alkohol gelöst. Hierbei werden wahrscheinlich neutrale Salze gebildet, die sich leicht sowohl in Alkohol wie in Wasser lösen und in wäßriger Lösung bei einer gewissen Konzentration gelatinieren. Aus einer Lösung mit überschüssigem Ammoniak kristallisieren die sauren Salze erst nachdem das überschüssige Ammoniak verdunstet ist. Die neutralen Ammonsalze werden daher ebenso wie die Alkalisalze in fester Form nur gelatiniert erhalten.

Die sauren Salze verlieren leicht ihren Ammoniakgehalt. Ein Teil davon geht schon beim Aufbewahren an der Luft weg, der Rückstand, wenn die Salze erwärmt oder mit Wasser geschüttelt werden. Auch in Lösung werden sie zersetzt. Beim Umkristallisieren muß daher etwas Ammoniak zugesetzt werden.

1. 0,4820 g ausgepreßtes Salz enthielten 2,20 % N.
2. 0,5470 g ausgepreßtes und während zwei Tagen an der Luft getrocknetes Salz enthielten 2,22 % N.
3. 0,4779 g, in derselben Weise behandelt, enthielten 2,16 % N.

Für $NH_3 . 2C_{20}H_{30}O_2$ berechnet 2,25 % N.

Beim Umkristallisieren von Ammonsalz wird ein immer reineres Salz der α-Kolophonsäure erhalten, wie im Folgenden gezeigt werden soll. Es ist nämlich ein noch größerer Unterschied in den Lösungsverhältnissen der Ammonsalze der α- und β-Kolophonsäure, als bei den Säuren selbst. Je reiner daher die β-Kolophonsäure wird, desto schwieriger ist es, das Ammonsalz davon in kristallisierter Form zu erhalten.

Calciumsalze, $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Salze wurde das Säuregemisch mit Alkali neutralisiert, wonach Calciumacetat in berechneter Menge zur kalten Lösung zugesetzt wurde.

Das Salz wurde als ein amorpher weißer Niederschlag erhalten. Dieser wurde dann mit Wasser und Alkohol gewaschen. Das Salzgemisch ist unlöslich sowohl in Wasser wie in Alkohol.

1. 0,3487 g lufttrockenes Salz enthielten 6,25 % Ca.
2. 0,4315 g „ „ „ 6,30 % Ca.

Berechnet für $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$: 6,22 % Ca.

Baryumsalze, $Ba(C_{20}H_{22}O_2)_2 + 2H_2O$.

Sie wurden in der Weise dargestellt, daß eine alkoholische Lösung der Säuren mit einer Barythydratlösung gesättigt wurde. Die Salze schieden sich dabei in je nach der Konzentration größeren oder kleineren Nadeln, anfangs voluminös, nach kurzer Zeit mehr kompakt aus. Sie sind unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Aldehyd. Bei Aufbewahrung an der Luft oder über Phosphorsäureanhydrid verlieren sie einen Teil ihres Kristallwassers, beim Erwärmen vollständig. Die Salze haben sich im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen gleich verhalten, sei es, daß sie aus einem positiven Säuregemisch, $[\alpha]_D = + 15{,}33°$, oder einem negativen, $[\alpha]_D = - 13{,}05°$, dargestellt worden sind.

1. 0,3552 g lufttrockenes Salz enthielten 17,70 % Ba.
2. 0,2586 g „ „ „ 17,84 „ „
3. 0,3332 g „ „ „ 17,75 „ „

Berechnet für $Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2 + 2H_2O$: 17,70 „ „

4. 0,3337 g bei 100°—105° zwei Tage lang erhitztes Salz enthielten 18,69 „ „

Berechnet für $Ba(C_{20}H_{29}O_2)_2$: 18,58 „ „.

6. Spaltung der α- und β-Kolophonsäure.

Durch ihre verschiedene Löslichkeit können die α- und β-Kolophonsäure von einander getrennt werden. Die α-Säure ist in allen bis jetzt versuchten Lösungsmitteln — Petroleumäther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Aldehyd — die schwerlöslichste.

Der Verlauf der Spaltung bei fraktionierter Kristallisation oder fraktionierter Lösung wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Drehungsvermögens ermittelt. Die alleinige Bestimmung des Schmelzpunktes ist wegen möglicherweise stattgefundener partieller Oxydation nicht genügend.

Für die polarimetrischen Bestimmungen wurde ein Lippich-Landoltscher Polarimeter mit dreiteiligem Gesichtsfelde benutzt. Das Lösungsmittel war immer Alkohol, wenn nicht anders angegeben ist. Eine Einwirkung der Konzentration ist nicht beobachtet worden. Auch wenn eine solche möglicherweise nachgewiesen werden konnte, ist sie hier von keiner Bedeutung, denn wenn nicht Mangel an Material zu einer geringeren Konzentration nötigte, ist sie im allgemeinen 1—2 g pro 100 ccm. Bei den Schmelzpunktbestimmungen muß die benutzte Schwefelsäure erst bis wenige Grade unter dem Schmelzpunkt erhitzt werden, bevor das Kapillarrohr eingesenkt wird, sonst wird der Schmelzpunkt oft wegen dabei eingetretener Oxydation etwas zu niedrig.

A. Spaltung durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol.

Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Harzsäuregemisch ist rechtsdrehend. Bei einigemale wiederholten Kristallisationen aus Alkohol werden große, bis 2 cm lange prismatische Kristalle erhalten, die schwach linksdrehend sind. Bei wiederholten Kristallisationen steigt sowohl die Linksdrehung wie der Schmelzpunkt. Wenn das Drehungsvermögen sich $[\alpha]_D = -50^0$ nähert, fangen die Kristalle an, weniger gut ausgebildet zu sein, und schließlich werden keine durchscheinende Kristalle mehr erhalten, sondern nur weiße, federförmige Kristallskelette, die bei erneuter Kristallisation wiederkehren und in betreff des Schmelzpunktes und Drehungsvermögens sich nicht mehr ändern. Ganz dasselbe beobachtet man bei Kristallisation aus Methylalkohol.

Eine Lösung von diesen federförmigen Kristallen zeigte bei der Konzentration $c = 0{,}5926$ das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -50{,}6^0$. Der Schmelzpunkt war scharf 198°—199°.

Mittlerweile ist die Ausbeute bei dieser fraktionierten Kristallisation aus Alkohol gering, wie aus der Tabelle II (s. S. 355) näher hervorgeht.

Man begegnet auch bei diesen Umkristallisationen Schwierigkeiten, darin liegend, daß bei der Anwesenheit von Luft eine Autoxydation stattfindet. Gelbe, klebrige Massen setzen sich auf den Wänden des Kristallisiergefäßes ab. Es ist daher am

besten, die Luft so gut wie möglich auszuschließen und namentlich beim Lösen in Alkohol keine Wärme anzuwenden.

Tabelle II.

Säuregemisch in Gramm	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkt
50	+ 14,07°	175°—180°
15	+ 2,65°	175°—178°
6	— 10,73°	187°—190°
2	— 21,81°	192°—195°
1	— 27,62°	195°—197,5°
0,2	— 36,53°	196°—198°

B. Spaltung mit Zuhilfenahme der Ammonsalze.

Ein Säuregemisch mit $[\alpha]_D = + 15{,}33°$ und Schmelzpunkt 173°—179° wurde in das Ammonsalz übergeführt und dieses einer fraktionierten Kristallisation mit folgendem Resultat unterworfen. Aus den Ammonsalzen wurden die Säuren wieder erhalten durch Lösen der Salze in Alkohol und nachherigen Zusatz von verdünnter Salzsäure und Wasser.

Tabelle III.

Ammoniumsalz	Säure aus Ammoniumsalz	
$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkt
+ 5,51°	+ 3,97°	—
— 18,00°	— 20,62°	—
— 25,27°	— 33,24°	175°—180°
— 43,17°	— 45,85°	177°—182°
— 59,21°	— 59,41°	177°—182°
— 63,38°	—	—
— 69,08°	—	—
— 71,13°	—	—
— 75,14° ($c = 0{,}434$)	—	—
— 74,81° ($c = 0{,}274$)	—	—

Für zwei Fraktionen wurde auch die Ausbeute bestimmt und war diese 23 %. Das Drehungsvermögen hatte sich dabei von $[\alpha]_D = + 15{,}33°$ bis $[\alpha_D] = - 20{,}62°$, also um

35,95° geändert. Vergleicht man dieses mit den bei Benutzung von Alkohol erhaltenen Zahlen, so findet man, daß nach dreimaligem Umkristallisieren das Drehungsvermögen sich von $[\alpha]_D = +14{,}07°$ bis $[\alpha]_D = -21{,}81°$, also um 35,88° geändert hatte. Die erhaltene Säuremenge war aber nur 4%. Das Fraktionieren der Ammoniumsalze führt somit rascher zum Ziel.

Das freigemachte Säuregemisch war stärker linksdrehend, als die Ammonsalze. Die Differenz war aber nicht konstant, sondern wurde immer größer, bis sie nach Erreichung eines Maximums wieder sank und bei $[\alpha]_D = -60°$ fast = 0 wurde. Vielleicht ist das Verhältnis dann umgekehrt, so daß es negativ wird. Mangel an Substanz machte jedoch eine weitere Untersuchung unmöglich. Unter Annahme von nur zwei Säuren in dem Gemisch läßt sich dieses kaum erklären, dagegen leicht, wenn drei oder vier vorhanden sind, was ja auch annehmbar ist, da wahrscheinlich Reste von Sapinsäuren sich darin noch befinden.

Der bis jetzt gefundene höchste Wert des Drehungsvermögens für die α-Kolophonsäure ist $[\alpha]_D = -59{,}41°$ bei einer Konzentration von $c = 0{,}951$. Daß der Schmelzpunkt dieser Säure niedrig war, rührt jedenfalls von Oxydationsprodukten her, die den Schmelzpunkt viel stärker beeinflussen, als das Drehungsvermögen.

Die Mutterlauge der α-Kolophonsäure diente als Material für die Darstellung der leichter löslichen β-Kolophonsäure. Diese Säure wurde daher in der Mutterlauge der Ammonsalze aufgespeichert.

Von einem Säuregemisch, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +28{,}14°$ war, ausgehend, wurden die folgenden Werte für das Drehungsvermögen erhalten.

Tabelle IV.

Ammoniumsalz $[\alpha]_D$	Säure aus der Mutterlauge $[\alpha]_D$
+ 15,10°	+ 38,10°
+ 46,56°	+ 42,33°
+ 49,08°	+ 49,7°

Die aus dem Ammonsalz mit $[\alpha]_D = +49{,}08°$ dargestellte Säure hatte ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +52{,}2°$ bei $c = 0{,}421$. Dieser Wert ist der bis jetzt höchst gefundene. Die schwach gelbe Farbe deutete auf eingetretene Oxydation, weshalb eine Schmelzpunktsbestimmung nicht gemacht wurde. Für eine Säure mit $[\alpha]_D = +31{,}76°$ war der Schmelzpunkt 168°—173°.

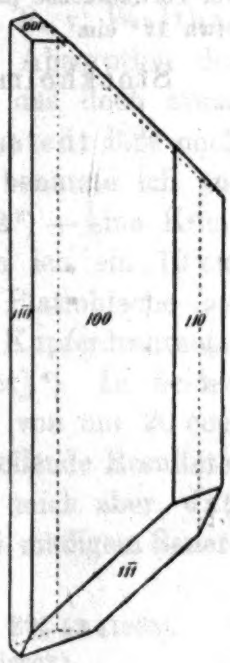
Wir werden unter Zuhilfenahme von größeren Säuremengen womöglich die Säuren noch weiter reinigen. Vielleicht sind die wahrscheinlich existierenden sauren Kalium- oder Natriumsalze dazu noch besser geeignet, als die Ammonsalze. Bevor man die Säuren nicht in reinem Zustande hat, bieten ihre Salze und andere Derivate wenig Interesse.

7. Kristallographische Untersuchung der α-Kolophonsäure.

Die α- und β-Kolophonsäure sind kristallographisch untersucht von Dr. H. Bäckström.

Da die Untersuchung der α-Säure schon im Anfange dieser Arbeit vorgenommen wurde, ist das Drehungsvermögen der gemessenen Säure leider nicht bestimmt worden. Bei der Vergleichung mit einer später dargestellten Säure, deren Drehungsvermögen etwa $[\alpha]_D = -50°$ war, zeigten sich jedoch nur geringe Abweichungen in den Winkelwerten.

Die α-Säure kristallisiert in schief abgeschnittenen Prismen (siehe die Figur), welche der sphenoïdischen Klasse des monoklinen Kristallsystems angehören.



Achsenverhältnis:

$a : b : c = 1{,}1228 : 1 : 0{,}9716$; $\beta = 71° 24'$.

Beobachtete Formen:

{100}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {$\bar{1}$11}, {001}, {011}.

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (110)	= 46° 55′ *	—
(110) : (1$\bar{1}$0)	= 93° 49½′	93° 50′
(001) : (100)	= 71° 24′ *	—

	Gemessen:	Berechnet:
(001) : (110)	= 77° 47′	77° 24′ 58″
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10)	= 42° 56′	43° 6′ 2″
($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00)	= 67° 50′	67° 41′ 22″
($\bar{1}$11) : (001)	= 59° 29′ *	—
(011) : ($\bar{1}$11)	= 35° 13′	35° 52′ 50″
(011) : (100)	= 76° 46′	76° 25′ 48″
(011) : (110)	= 48° 50′	49° 4′ 47″.

Die Flächenbeschaffenheit der Kristalle war weniger gut, daher die Messungen nur eine mittelmäßige Genauigkeit besitzen; besonders gilt dies von {011}.

Die Kristalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und fast immer nach {100} tafelförmig. An den Enden kommen (11$\bar{1}$) bezw. ($\bar{1}$11) schief abschneidend vor. Neben den Sphenoïdflächen tritt das dritte Pinakoïd, (001), als kleine Fläche auf, wie in der Figur dargestellt ist. Ein paarmal ist ferner zwischen (100) und ($\bar{1}$11) eine schmale Fläche beobachtet worden, die sich als (011) erwies.

In konvergent polarisiertem Lichte sieht man auf (100), daß eine optische Achse gleich außerhalb des Gesichtsfeldes austritt. Die Ebene der optischen Axen ist (010). Die Auslöschungsrichtung ist auf (100) der Vertikalachse parallel; auf (110) schließt sie damit einen Winkel von etwa 11° ein.

Stockholm, Technische Hochschule, Januar 1906.

Verwendung einer 5 cm langen, statt der üblich langen Kupferoxyd-, bezw. Kupferoxydasbestschicht bei der organischen Elementaranalyse;

von

J. Marek.

Bei der vereinfachten Dennstedtschen organischen Elementaranalyse[1]) verwendet man bekanntlich als Katalysator eine 6—8 cm lange Schicht von platiniertem Quarz oder eine Platinblechrolle. Dabei ist aber wesentlich, daß sich in der Verbrennungsröhre, bis zur vollständigen Verbrennung der Substanz, ein steter Sauerstoffüberschuß befindet, weil sonst unverbrannte Zersetzungsprodukte in die Absorptionsapparate gelangen. Um dieser Eventualität vorzubeugen — wie dies unter anderem auch R. v. Walther hervorhebt[2]) — und, behufs vollständigerer Absorption des Kohlendioxydes im Geislerschen Apparat, das doch etwas zu rasche Tempo der Sauerstoffzufuhr [Dennstedt läßt noch 100 cm^3 in der Minute zu[3])] zu mäßigen, benutzte ich anfangs — wie schon früher R. v. Walther tat[2]) — eine Kombination von Kupferoxyd und Platin, indem ich ein 10 cm breites Kupferdrahtnetz samt einem dünnen Platinbleche fest zusammenrollte, später aber die 10 cm lange Kupferdrahtnetzrolle bloß verplatinierte [mittels Platinsudes].[4]) In beiden Fällen erhielt ich, bei einer Sauerstoffzufuhr von nur 20 ccm in der Minute, für Rohrzucker sehr zufriedenstellende Resultate.

Weitere diesbezügliche Versuche lehrten mich aber, daß es vollkommen genügt, wenn man — bei mäßigem Sauer-

---

[1]) Z. analyt. Chem. 41, 525 (1902); Chem. Ztg. 29, 52 (1905).

[2]) Pharm. Centralhalle, 45, 5 (1904) (Sonderabdruck).

[3]) Chem. Ztg. 29, 53 (1905).

[4]) Durch Stehenlassen der mittels Methylalkohol reduzierten und mit sehr verdünnter HNO_3 ausgewaschenen Kupferrolle in einer siedendheißen Lösung von 12 g NaOH und 1 g $PtCl_4$ in 100 g H_2O, bis diese ihre gelbe Farbe verloren hat.

stoffdurchgang (etwa 30—35 ccm in der Minute) — als Sauerstoffüberträger nur eine 4—5 cm lange, oxydierte und bis zur Rotglut erhitzte Kupferdrahtnetzrolle benützt, deren Durchmesser um etwa 2 mm geringer ist, als derjenige des Verbrennungsrohres. Diese Kupferdrahtnetzrolle muß aber mit so viel Asbestwolle umwickelt werden — besonders an ihren beiden Enden, — daß sie in der Verbrennungsröhre genügend fest sitzt, um den Gasen den Weg durch den Asbest zu verlegen.

Auf diese Weise wird nicht nur das — die kurze Lebensdauer der Verbrennungsröhre größtenteils verursachende — Anbacken des Kupferoxydes am Glase verhindert, sondern es wird auch der ganze Querschnitt der Verbrennungsröhre ausgefüllt und so die Gase gezwungen, nicht neben, sondern durch die Kupferdrahtnetzrolle zu streichen.

Ebensogut scheint sich für diese Modifikation der von E. Lippmann und F. Fleisner[1]) und wiederholt vom ersteren[2]) empfohlene Kupferoxydasbest zu eignen, nur muß man bei seiner Benutzung darauf sehr achten, daß derselbe den Querschnitt der Verbrennungsröhre möglichst vollkommen ausfüllt und trotzdem für den Durchgang der Gase genügend durchlässig bleibt. Man schließt nämlich eine 4 cm lange Schicht von Kupferoxydasbest ziemlich fest zwischen zwei kurze (etwa 1 cm lange) Kupferdrahtnetzrollen, welche an ihrer Peripherie mit so viel Asbestwolle umwickelt werden, daß sie im Verbrennungsrohre genügend festsitzen. (Um der Möglichkeit einer Verstopfung des Rohres durch den Kupferoxydasbest aus dem Wege zu gehen, verwende ich stets nur die vorerwähnte 5 cm lange Kupferdrahtnetzrolle).[3])

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 7, 9 (1886); durch Zeitschr. analyt. Chemie, 1886, S. 569.

[2]) Chem. Ztg. 27, 810 (1903) und 29, 487 (1905).

[3]) Wie aus der mir von Herrn Prof. R. v. Walther freundlichst zugesandten (nachdem schon diese meine Abhandlung der Redaktion dieser Zeitschrift vorlag) seit Ende 1904 in seinem Laboratorium gültigen (lithographierten) Vorschrift: „Stickstoffbestimmungen und organische Elementaranalyse, System Prof. Dr. R. v. Walther“ ersichtlich ist, verwendet Herr R. v. Walther jetzt ausschließlich — statt des früher von

Zum Schutze der Verbrennungsröhre wird diese da, wo sich die oxydierte Kupferdrahtnetzrolle befindet, mehrfach mit Asbestpapier oder Asbestpappe umwickelt und darüber eine 6—7 cm lange, an der Längsseite fast geschlossene Röhre aus Eisenblech geschoben. Statt dessen ist es vorteilhafter, die von R. v. Walther[1]) empfohlene Asbestdrahtnetzhülse zu verwenden.

Als Verbrennungsröhre bedient man sich am besten einer solchen aus Jenaer Glas von etwa 20 mm Durchmesser. Dieselbe wird, wenn es sich um möglichst genaue Analysen handelt, an einem Ende zu einer etwas nach abwärts geneigten, nicht zu engen Spitze ausgezogen, um sie später mittels eines dickwandigen Kautschukschlauches mit dem Chlorcalciumrohre verbinden zu können (die Spitze der Verbrennungsröhre steckt in der Ansatzröhre des letzteren). Diese Spitze wird bis etwa über die Verjüngung der Röhre mit Tressensilber vollgestopft, wodurch genügend Wärme bis an das Ende der Spitze fortgeleitet wird (womit man sich das Anwärmen der letzteren nach der Verbrennung erspart). Dieses Tressensilber dient event. auch als eine Art Indikator. Wenn nämlich die aus Kohlenstoff, Wasserstoff bezw. noch Sauerstoff bestehende, als rein angesehene Substanz dennoch durch Halogene, Schwefel, event. Stickstoff verunreinigt ist, so wird bei der Verbrennung einer solchen Substanz die zunächstliegende, glänzende Schicht des Tressensilbers deutlich matt. — Hinter dem Tressensilber — etwa 3—4 cm — befindet sich die erwähnte Kupferoxydrahtnetzrolle.

Für Substanzen, die außer Kohlenstoff höchstens nur noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, genügt eine höchstens 30 cm lange Verbrennungsröhre. Enthält die Substanz außerdem noch Stickstoff, Schwefel oder Halogene, so nimmt man ein etwa 45 cm langes Rohr, dessen vorderer Teil — etwa 8—10 cm — mit granuliertem Bleisuperoxyd gefüllt wird, dieser dann mittels eines Pfropfens aus Tressensilber auch hinten ge-

---

ihm empfohlenen Kupferoxyd-Platinasbestes (siehe Fußnote 2) — eine 21 cm lange Schicht von mit molekularem Kupferoxydpulver gepudertem Kupferoxydes, welche beiderseits mittels je einer, 1 cm langen, im Rohre stramm sitzenden, festgewickelten Kupferspirale fixiert ist.

[1]) Pharm. Centralhalle, 45, 5 (1904) (Sonderabdruck).

schlossen. Nun folgt ein leerer Raum von 4—6 cm Länge, welcher aber bei jodhaltigen Substanzen mit Tressensilber[1]) oder Silberasbest fast ausgefüllt wird[2]), nachher die Kupferdrahtnetzrolle.

Die Beschickung der Röhre für N-, S- und halogenhaltige Substanzen veranschaulicht folgende Skizze:

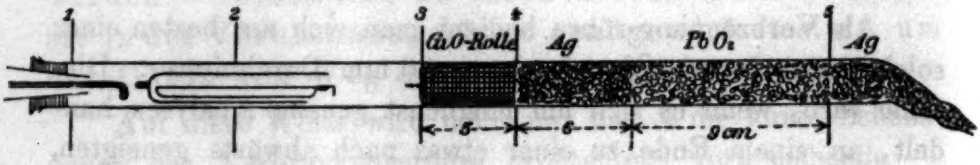


Fig. 1.

1, 2, 3, 4 und 5 sind durchlochte Schirme, welche der Röhre zugleich als Stützen dienen.

Der Teil der Verbrennungsröhre, wo sich das Bleisuperoxyd befindet, kommt, wie üblich, in ein entsprechendes einfaches Luftbad, welches auf 180°—200° erhitzt wird. Da, wo die Substanz verbrannt wird, umgibt man das Verbrennungsrohr zu $^4/_5$ seines Umfanges mit einer lose anliegenden Rinne aus engmaschigem Eisendrahtnetz.

Ein Verbrennungsofen ist gar nicht nötig. Man legt den Teil der Röhre mit dem Kupferoxyde auf einen passenden Stativring und bindet die Verbindungsröhre darauf fest. Unter die Mitte des hinteren, leeren Teiles der Röhre (wo das Schiffchen mit der Substanz zu liegen kommt) setzt man auch einen Stativring und — um das event. Biegen der Röhre zu verhindern — bindet entweder das Rohr an diesen, oder man legt das hintere Ende der Röhre in eine Klemme. Das Luftbad für das Bleisuperoxyd kommt auch auf einen Stativring zu stehen.

Um Stative nicht zu verwenden, habe ich mir einen einfachen und billigen, aus Winkeleisen und einer Klemme zusammengesetzten Ofen anfertigen lassen, bei dem die — als

---

[1]) Sämtliches Tressensilber soll vor dem ersten Gebrauche in einem Luft- oder Sauerstoffstrome und das schon in Verwendung gestandene in einem Wasserstoffstrome erhitzt werden.

[2]) R. v. Walther verwendet hierzu eine Mischung von Bleisuperoxyd-Silberasbest (Ph. Centralh. 45, 8 (1904) und seine „Vorschrift" s. o.).

Stützen des Verbrennungsrohres dienenden, mit Asbestpappe versehenen, verschiebbaren — Eisenblechschirme und die erwähnte Klemme das event Verbiegen der Röhre verhindern (Fig. 2).[1])

Zum Zwecke des gleichmäßigeren Erhitzens der Röhre verwende ich die Fritschischen[2]) innen und außen mit Asbestpappe ausgekleideten Eisenblechdächer.

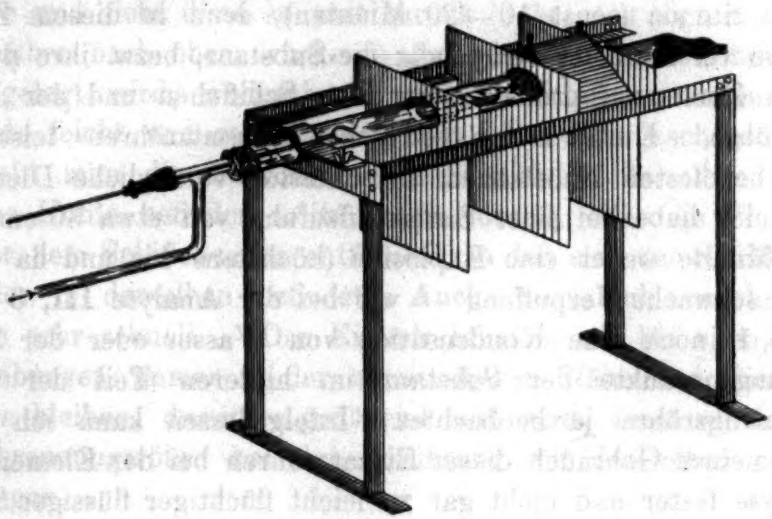


Fig. 2.

Für feste Substanzen verwendet man am besten ein Murmannsches, event. ein Dennstedtsches Porzellanschiffchen, welches man in die von Dennstedt[3]) empfohlene (einerseits geschlossene, mit einer Öse versehene) Einsatzröhre aus schwer schmelzbarem Glase (welche nur so lang ist, daß das Schiffchen in dieselbe bloß bis zum Henkel eingeschoben werden kann) bringt und diese mit dem offenen Ende bis auf eine Entfernung von 4—10 cm vom Kupferoxyd nach vorne

[1]) Laut brieflicher Mitteilung (19/II d. J.) des Hrn. Prof. Dr. R. v. Walther — Dresden hat sein in der Pharm. Centralh. 45, 7 (Sonderabdruck) beschriebener Ofen „unterdessen noch mehrfache Vereinfachungen erlitten."

[2]) Ann. d. Chem. u. Ph. 294, 83; durch Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden f. org.-chem. Lab. 1202 (1903). Zum Erhitzen der CuO-Rolle benutzt man am besten einen Teclu- oder Bunsen-Brenner mit einem etwa 3 cm langen Schlitzaufsatz oder — in Ermangelung von Leucht- und Heizgas — eine einfache Spirituslampe mit etwa 5 cm breitem Dochte.

[3]) Chem. Ztg. 29, 53 (1905).

schiebt. In diesem Zwischenraume mischen sich die Zersetzungsgase bevor sie noch das Kupferoxyd treffen, reichlich mit dem zugeführten Sauerstoffe, ohne daß dadurch eine Explosion zu befürchten wäre, vorausgesetzt natürlich — was auch im Interesse der Genauigkeit der Analyse liegt, daß das Erhitzen der Substanz nicht gar zu rapid vorgenommen wird. Für dieses Erhitzen genügt bei dem ungünstigsten Fall eine halbe Stunde (sonst 10—20 Minuten), denn in diesem Zeitraume verschwindet vollständig die Substanz, bezw. ihre flüchtigen Zersetzungsprodukte aus dem Schiffchen und der Einsatzröhre. Diese Dennstedtschen Einsatzröhren leisteten mir bei festen Substanzen ausnahmslos vorzügliche Dienste, denn ich habe bei einer Sauerstoffzufuhr von etwa 30 cm^3 in der Minute weder eine Explosion (höchstens hie und da eine ganz schwache Verpuffung — wie bei der Analyse III, 3 und V, b, 1) noch eine Kondensation von Wasser oder der Zersetzungsprodukte der Substanz im hinteren Teil der Verbrennungsröhre je beobachtet. Infolgedessen kann ich den allgemeinen Gebrauch dieser Einsatzröhren bei der Elementaranalyse fester und nicht gar zu leicht flüchtiger flüssiger Substanzen nur wärmstens empfehlen. Sie machen auch den Deiglmayrschen „Verbrennungsautomat“[1]), sowie die von F. Pregel[2]) konstruierte Vorrichtung für die automatische Verbrennung ganz entbehrlich.

Um die Kohle, welche sich beim Erhitzen vieler Substanzen im Schiffchen, event. auch im Einsatzrohre ausscheidet, schnell und sicher verbrennen zu können, befestige ich an den Henkel des Schiffchens einen kurzen Platindrahthaken und in der Mitte des hinteren Endes der Kupferdrahtnetzrolle eine kurze, breite Platindrahtschlinge (welche dann im Rohre horizontal zu liegen kommt). Bleibt alsdann — nach dem Erhitzen der Substanz — im Schiffchen, event. in der Einsatzröhre noch nur unverbrannte Kohle zurück, so schiebt man die Einsatzröhre mittels eines geeigneten Hakens aus dickem Eisendrahte — welcher sich im horizontalen Teile (durch den

---

[1]) Chem. Ztg. 26, 520 (1902); Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden usw. 1199 (1903).

[2]) Ber. 38, 1434; durch Chem. Centralbl. 1905, I, 1479.

vertikalen leitet man Sauerstoff) eines T-Rohres (welches in dem das hintere Ende des Verbrennungsrohres abschließenden Kautschukstopfen steckt) leicht und luftdicht hin und her verschieben läßt[1]) — nach vorne (dabei den hinteren Teil der Einsatzröhre nach unten drückend), bis der Platinhaken des Schiffchens in die Platinschlinge zu stehen kommt, dann steckt man den Eisendrahthaken von unten in die Öse der Einsatzröhre und zieht diese so weit zurück (dabei den hinteren Teil derselben nach oben drückend), daß fast das ganze Schiffchen bloßgelegt wird, wodurch die sich im Schiffchen befindliche Kohle leicht und schnell verbrennt. Ist dies geschehen, so schiebt man die Einsatzröhre, falls sich in derselben auch etwas Kohle befinden sollte, nach vorne[2]) (ohne die Flamme unter dem Schiffchen zu entfernen), so daß sich das Schiffchen wieder in derselben befindet. Auch diese Kohle verbrennt dann sehr schnell. — Der Eisendrahthaken soll bei allen Verschiebungen immer in der unmittelbaren Nähe der Einsatzröhre bleiben, damit er genügend heiß wird, sonst würde die Verbrennungsröhre bei der Berührung mit demselben event. springen.

Auf diese Weise wird die Dennstedtsche Einsatzröhre mit der Kapillare[3]) und die von demselben Autor benutzte Vorrichtung[4]) für die doppelte Zuleitung des Sauerstoffs entbehrlich.

Mittels der oben erwähnten Vorrichtung zum Verschieben der Einsatzröhre usw. ist man nicht bemüßigt, die Substanz schon zu Anfang in die mehr oder weniger heiße Zone des Verbrennungsrohres zu stellen, wodurch man in den Stand gesetzt wird, nach Einführung der Substanz in das Verbrennungs-

---

[1]) Fritz Blau: Monatsh. f. Chem. 10, 357 (1889); durch H. Meyers: Anal. u. Konst. d. org. Verb. 1903, 115. — Um die Reibung zwischen dem Eisendrahte und dem dickwandigen Kautschukschlauch zu verringern, benutzt man etwas Federweis (F. Blau); liegt aber der Kautschukschlauch nicht genügend dicht am Drahte, so drückt man den ersteren an den letzteren mittels eines Bindfadens.

[2]) Hat man ein etwas längeres Verbrennungsrohr als nötig genommen, so braucht man die Einsatzröhre nicht wieder nach vorne zu schieben, sondern man erhitzt sie da, wo sie liegt.

[3]) Chem. Ztg. 29, 53 (1905).

[4]) Ber. 38, 3729 (1905).

rohr durch dasselbe einen beliebig langandauernden Luftstrom (wenn dies die Natur der Substanz zuläßt) streichen zu lassen, wodurch es wieder möglich wird, auch jene Feuchtigkeit, welche während des Einbringens der Substanz in das Verbrennungsrohr gelangt, zu entfernen.

Bei der Analyse solcher Flüssigkeiten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur leichtflüchtig sind (CS_2, Äther) und mit Sauerstoff ein explosives Gemisch liefern, verwende ich nicht das Einsatzrohr, sondern — um auch nur der Möglichkeit einer Explosion zu entgehen und die Aufsicht bei der Verbrennung auf ein Minimum zu reduzieren — den von O. Dimroth und W. Wislicenus[1]) empfohlenen Apparat, welchen ich (wenigstens zum Zwecke der CS_2-Verbrennung) in der aus der nebenstehenden Zeichnung ersichtlichen Weise etwas modifizierte.

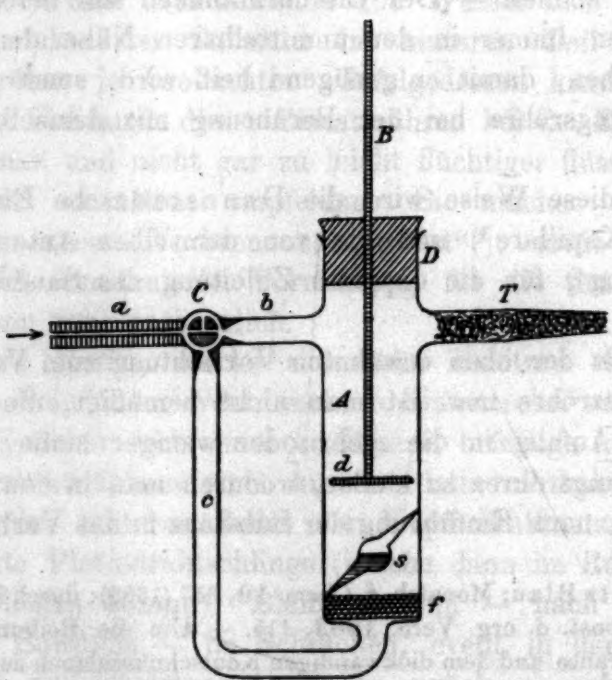


Fig. 3.

A hat einen Inhalt von etwa 80 ccm.

B ist ein dicker Eisendraht mit angenieteter, runder Eisenplatte *d*.

---

[1]) Ber. 38, 1575; durch Chem. Centralbl. 1905, I, 1588.

f ist eine etwa 1 cm lange Rolle aus dickem Eisendrahtnetz.

C ist ein Dreiweghahn.

Das Rohr *T*, welches in den Kautschukstopfen des Verbrennungsrohres eingeführt wird, ist — um die Entzündung des explosiven Gemisches möglichst zu verhindern — mit Tressensilber gefüllt. Nachdem das dünnwandige Glaskügelchen *S* (nach Anfeilen seiner beiden Kapillaren) mit der Substanz in das Rohr *A* eingebracht ist, wird der Hahn *C* so gestellt, daß der Luft-, und zuletzt der Sauerstoffstrom von *a* nach *c*, *A* und *T* gelangt. Sofort, event. nach einstündigem Durchleiten von Luft, bezw. Sauerstoff, wird der Hahn in die aus der Figur ersichtliche Position gestellt, das Kügelchen durch das Herunterdrücken der Eisenplatte zerschlagen und das Sauerstoffgas weiter durchgeleitet (etwa 30 ccm pro Minute). Nach etwa $^1/_2$—1 Stunde wird der Hahn um 90° nach links gedreht und der Sauerstoff noch etwa $^1/_2$ Stunde lang weiter durchgeleitet. Dieser wird dann durch einen Luftstrom verdrängt, wobei man den Apparat und den hinteren, leeren Teil der Verbrennungsröhre — um die etwa adhärierende gasförmige Substanz der Verbrennung zuzuführen — auf entsprechende Weise erwärmt.

Einige Beleganalysen.

A. Verwendung der oxydierten Kupferdrahtnetzrolle.

I. Käufliche Benzoësäure (aus Toluol), $C_7H_6O_2$.

1. 0,1117 g [1]) gaben 0,2810 g CO_2 und 0,0505 g H_2O [2])
2. 0,1218 g „ 0,3064 g „ „ 0,0557 g „
3. 0,1157 g „ 0,2911 g „ „ 0,0523 g „
4. 0,1478 g „ 0,3706 g „ „ 0,0659 g „.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung: [3])

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $C_7H_6O_2$:
C . . .	68,61	68,61	68,62	68,62	68,83 %
H . . .	5,06	5,06	5,06	5,00	4,95 „
O . . .	26,33	26,33	26,32	26,38	26,22 „.

[1]) Alle festen Substanzen wurden im Schiffchen unter Benutzung des Wägeröhrchens abgewogen.

[2]) Zur Absorption des Wassers und des Kohlendioxydes verwendete ich die von mir in diesem Journal [2] 68, 461 (1903) kurz erwähnten Apparate.

[3]) H = 1.

Die Dauer der eigentlichen Verbrennung der Substanz[1]) wurde so reguliert, daß diese in 10, bezw. 20, bezw. 30, bezw. 40 Minuten zu Ende war. Wie aber aus den obigen Zahlen ersichtlich ist, übt hier diese verschiedene Verbrennungsdauer keinen Einfluß auf die Resultate der Analyse.

II. Käuflicher Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. 0,1032 g gaben 0,1590 g CO_2 und 0,0599 g H_2O
1. 0,2437 g „ 0,3761 g „ „ 0,1423 g „
3. 0,1616 g „ 0,2491 g „ „ 0,0945 g „
4. 0,1023 g „ 0,1578 g „ „ 0,0603 g „.[2])

Daraus berechnet man diese Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
C . . .	42,02	42,09	42,04	42,07	42,09 %
H . . .	6,49	6,53	6,54	6,59	6,48 „
O . . .	51,49	51,38	51,42	51,34	51,43 „.

Die eigentliche Verbrennung des Zuckers nahm 15, bezw. 30, bezw. 40, bezw. 25 Minuten in Anspruch.

III. Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O$.

1. 0,1161 g gaben nach nur $1^1/_2$ stündiger Dauer der Analyse (vom Anzünden des Brenners unter der Substanz bis zum Abnehmen der Absorptionsapparate gerechnet):

a) 0,2975 g CO_2 und 0,0649 g H_2O,

und nach weiterem $1^1/_2$ stündigem Durchleiten von Luft:

b) 0,2986 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

Aus diesem Grunde wurde bei allen folgenden Analysen (wo PbO_2 in Verwendung kam) das Durchleiten von Luft so bemessen, daß die ganze Analyse etwa 3 Stunden in Anspruch nahm.

2. 0,1014 g gaben 0,2610 g CO_2 und 0,0587 g H_2O
3. 0,1048 g „ 0,2694 g „ „ 0,0600 g „
4. 0,1014 g „ 0,2609 g „ „ 0,0586 g „.

Daraus ergibt sich:

	1. a	1. b	2.	3.	4.	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$:
C . . .	69,89	70,14	70,20	70,11	70,17	70,19 %
H . . .	6,25	6,44	6,48	6,40	6,46	6,42 „.

Die Verbrennung dauerte (Antipyrin liefert beim Erhitzen eine schwer verbrennliche Kohle) 30, bezw. 20, bezw. 25, bezw. 35 Minuten.

---

[1]) Darunter verstehe ich den Zeitraum zwischen dem Anzünden des Brenners unter der Substanz und dem Verschwinden derselben samt der ausgeschiedenen Kohle aus dem Schiffchen und der Einsatzröhre.

[2]) Das Erhitzen der Substanz begann gleich nach der Einführung derselben in das Verbrennungsrohr.

IV. Antifebrin, C_8H_9ON.

1. 0,1161 g gaben 0,3025 g CO_2 und 0,0697 g H_2O
2. 0,1011 g „ 0,2636 g „ „ 0,0607 g „
3. 0,1033 g „ 0,2692 g „ „ 0,0622 g „.

Dies ergibt:

	1.	2.	3.	Berechnet:
C . . .	71,06	71,01	71,07	71,06 %
H . . .	6,72	6,72	6,74	6,71 „.

Die Verbrennung war beendet in 20, bezw. 35, bezw. 30 Minuten.

Für alle vorstehende Analysen und diejenige unter B wurde die betreffende pulverförmige Substanz bloß einige Tage im Hempelschen Exsikkator — über und unter der Schwefelsäure — getrocknet.

V. Käufliches Chininsulfat wurde wie die obigen Substanzen getrocknet, nun gab aber die Elementaranalyse schwankende Werte, und zwar 6,70—6,99 % Wasserstoff und 62,20—63,58 % Kohlenstoff.

a) Darum trocknete ich dieses Salz bloß über Pottasche und bekam dann folgende Resultate:

1. 0,1423 g gaben 0,3202 g CO_2 und 0,0890 g H_2O
2. 0,1154 g „ 0,2595 g „ „ 0,0729 g „ .

Daraus findet man:

	1.	2.	Ber. für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$:
C . . .	61,37	61,33	61,33 %
H . . .	6,99	7,07	6,95 „.

b) Das im Schiffchen abgewogene Salz wurde bei 100° im Vakuum unter Durchleiten von trockener Luft etwa 1½ Stunde lang getrocknet.

1. 0,2123 g gaben dann 0,5001 g CO_2 und 0,1296 g H_2O
2. 0,1178 g „ „ 0,2779 g „ „ 0,0720 g „
3. 0,1492 g „ „ 0,3509 g „ „ 0,0920 g „
4. 0,1043 g „ „ 0,2458 g „ „ 0,0630 g „ .

Hieraus berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	Ber. für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4$:
C . . .	64,25	64,34	64,14	64,27	64,29 %
H . . .	6,80	6,84	6,90	6,76	6,75 „.

Die eigentliche Verbrennung dauerte (Chin. sulf. gibt eine äußerst schwer verbrennliche Kohle) 30, bezw. 20 (bei a 1 u. 2), bezw. 25, bezw. 17, bezw. 13, bezw. 40 Minuten.

VI. Gepulverte Braunkohle[1]) wurde 10 Stunden lang im Luft-

[1]) Diese enthält im lufttrockenen Zustande 11,36 % Wasser und 7,88 % Asche.

trockenschrank bei 105°—110° getrocknet und über Schwefelsäure stehen gelassen.

1. 0,1240 g gaben 0,2802 g CO_2 und 0,0471 g H_2O
2. 0,1462 g „ 0,3303 g „ „ 0,0556 g „ .

Dies ergibt:

	1.	2.
C	61,63	61,62 %
H	4,25	4,25 „ .

Die Kohle verbrannte vollständig in 10, bezw. 45 Minuten.

VII. Schwefelkohlenstoff wurde nach M. v. Unruh mittels Quecksilbers, Chlorcalciums und Destillation gereinigt und in dünnwandige Glaskügelchen — mit zwei Kapillaren — mittels Saugens gefüllt.

Da bei der Verwendung der Dennstedtschen U-Röhre (für die Verbrennung leichtflüchtiger Substanzen) und dessen Einsatzrohre, sowie der ursprünglichen Dimroth-Wislicenusschen U-Röhre heftige Explosionen entstanden, verwendete ich von nun an nur den in Fig. 3 abgebildeten Apparat.

1. 0,1003 g CS_2 gaben 0,0570 g CO_2
2. 0,1239 g „ „ 0,0706 g „
3. 0,1340 g „ „ 0,0760 g „
4. 0,1748 g „ „ 0,0992 g „ .

Hieraus berechnet man:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für CS_2:
C . . .	15,50	15,48	15,47	15,48	15,76 %.

Als ich aber nach der Verbrennung — wie auf Seite 367 erwähnt — die U-Röhre und den hinteren Teil der Verbrennungsröhre erwärmte und so den noch adhärierenden CS_2 der Verbrennung zuführte, gaben:

5. 0,1242 g CS_2 0,0714 g CO_2
6. 0,1409 g „ 0,0819 g „
7. 0,1776 g „ 0,1024 g „ .

Woraus man nun berechnet:

	5.	6.	7.	Berechnet für CS_2:
C . . .	15,68	15,85	15,73	15,76 %.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffes im Schwefelkohlenstoff gelingt also nicht nur mittels Kupferoxydasbestes[1]) und Platins[2]), sondern auch bloß mittels Kupferoxydes.

---

[1]) E. Lippmann, Chem. Ztg. 29, 487 (1905).
[2]) M. Dennstedt, Chem. Ztg. 29, 52 u. 54 (1905).

B. Die Verwendung einer 4 cm langen Schicht von Kupferoxydasbest (E. Merck) erprobte ich nur am Rohrzucker.

1. 0,1112 g desselben gaben 0,1715 g CO_2 und 0,0644 g H_2O
2. 0,14495 g „ „ 0,2235 g „ „ 0,0840 g „.

Hieraus folgt diese prozentuelle Zusammensetzung:

	1.	2.	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
C . . .	42,06	42,05	42,09 %
H . . .	6,44	6,48	6,48 „
O . . .	51,50	51,47	51,43 „.

Bei allen angeführten Verbrennungen — mit Ausnahme von II. 4, V. a 2, b 2 und 3 — wurde vor Beginn einer jeden Verbrennung — und zwar nachdem die Substanz in das Verbrennungsrohr eingeführt war und die Brenner unter dem Kupferoxyd angezündet wurden — durch das Verbrennungsrohr etwa eine Stunde lang ein mäßig schneller (etwa 100 ccm in der Minute), trockener Luftstrom und zuletzt — etwa fünf Minuten — ein ebenso schneller Sauerstoffstrom durchgeleitet.

Bei der Verbrennung stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen war es einerlei, ob das Bleisuperoxyd während der eigentlichen Verbrennung der Substanz kalt blieb (wie bei III. 2 und 3, IV. 1 und 3, V. 1, VI. 2, VII. 1 und 2) oder auf 180°—200° erhitzt wurde, nur muß man darauf sehen daß das PbO_2 während oder nach der Verbrennung nicht viel höher (höchstens 5°), bezw. — nur im letzteren Falle — nicht niedriger erhitzt wird als vor der Verbrennung. Beachtet man dies nicht, so erhält man etwa 0,1—0,2 % zu viel, bezw. zu wenig Wasserstoff.

Aus den vorangeführten analytischen Daten ist also zur Genüge ersichtlich, daß man — unter Benutzung des Sauerstoffgases[1]) — statt der üblichen langen[2])

[1]) Nach den neueren Erfahrungen kann der ausschließlichen Verwendung des Sauerstoffgases statt der Luft bei der organischen Elementaranalyse noch kaum etwas im Wege stehen.

[2]) Bei der modifizierten Liebigschen Methode verwendet man eine 32—45 cm, nach F. Blau eine 60 cm und nach R. v. Walther eine 23 cm lange Kupferoxydschicht, bezw. nach E. Lippmann und F. Fleisner eine 20 cm lange Kupferoxydasbestschicht.

Kupferoxyd- bezw. Kupferoxydasbestschicht eine solche von nur 5 cm Länge verwenden kann, wenngleich dies R. v. Walther — welcher zwar versuchsweise auch schon eine so kurze Schicht benutzte — als „Versuchung" bezeichnet.[1]) Nun sind aber bei meiner Anordnung (Asbestdichtung zwischen dem Verbrennungsrohr und der Kupferoxydrolle) sämtliche Gase gezwungen, in unmittelbare Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd zu kommen, wogegen es bei einer etwas zu raschen Vergasung der Substanz und gleichzeitigem Mangel an freiem Sauerstoff bei der Verwendung einer nur 5 cm langen Schicht des von R. v. Walther empfohlenen Kupferoxyd-Platinasbestes oder des gepuderten Kupferoxydes leicht vorkommen könnte, daß ein kleiner Teil der Gase an der Rohrwand streicht und mit dem Kupferoxyde nicht in Berührung kommt und so sich der vollkommenen Oxydation entzieht.

Infolge Verwendung der kurzen Kupferoxydschicht kann man eine kürzere Verbrennungsröhre, als bei irgend einem anderen Verfahren benutzen (dieselben sind von derselben Lebensdauer wie diejenigen beim Dennstedtschen Verfahren) und event. einen Verbrennungsofen ganz entbehren, weiter ist hier der Verbrauch an Brennstoff noch etwas geringer als wie beim Dennstedtschen, aber jedenfalls entschieden geringer als wie beim R. v. Waltherschen, Kopferschen und Lippmann-Fleisnerschen Verfahren, wodurch man hier (bei den vier letzten Verfahren) wie dort weder von der Hitze, noch von den Verbrennungsgasen — wie beim Glaserschen und ähnlichen Öfen — zu leiden hat.

Obwohl ich unter Verwendung der 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle keine Stickstoffbestimmungen ausführte, scheint es mir dennoch sicher, daß solche gelingen würden, wenn man in dem vorderen Teil der Verbrennungsröhre die übliche reduzierte Kupferdrahtnetzrolle (welche event. auf dieselbe Weise mit Asbest umwickelt wird wie die Kupferoxyddrahtnetzrolle) einführt und die Substanz wie gewöhnlich mit feinem oder — wie es R. v. Walther tut[2]) — mit ge-

[1]) Pharm. Centralh. 45, 11 (Sonderabdr.) (1904).

[2]) Pharm. Centralh. 45, 12 (1904) (Sonderabhandl.) und seine „Vorschriften" 4.

pudertem Kupferoxyd mischt und in das Verbrennungsrohr einführt.

Im Kupferoxyd hat man zwar einen viel billigeren Sauerstoffüberträger als es das Platin ist, aber man hat dort den Nachteil, daß man gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff die Halogene und den Schwefel nicht bestimmen kann, wie dies Dennstedt bei seiner Schnellmethode tut. Nun hat aber Dennstedt selbst gefunden[1]), daß das Glas etwas Schwefelsäure zurückhält (so daß er vorläufig gezwungen ist, das Verbrennungsrohr nach der Verbrennung auszuspülen) und H. Hermann[2]) außerdem noch, daß das Platin etwas Chlor und Brom zurückhält, was aber Dennstedt widerlegt.[3])

In Anbetracht dieser Befunde und der neueren Methoden zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene [Natriumsuperoxyd-Methode[4]), A. W. Stepanoffs[5]) und W. Vaubel und O. Scheuers Methode[6])] wird es daher zur Zeit nicht gerade allzu schwer fallen, auf die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels und der Halogene — wenigstens nicht bei wissenschaftlichen Analysen — zu verzichten, um statt des Platins das wohlfeilere und zweckmäßigere Kupferoxyd zu benutzen.

Agram, 4. März 1906.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 18; durch Chem. Centralbl. 1905, II, 918.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 44, 686 (1905).
[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 45, 26 (1906).
[4]) H. H. Pringsheim, Ber. 36, 4244 (1903); durch Chem. Centralblatt 1904, I, 402; Ber. 38, 2459 (1905).
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 12 (1904); durch Chem. Centralblatt 1905, I, 1273.
[6]) Chem. Ztg. 30, 167 (1906).

Über kolloïdale Salze II.

(Bildung von Hydrosolen durch Ionenreaktionen);

von

A. Lottermoser.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich über die Bildung von Hydrosolen amorpher Silbersalze durch Ionenreaktionen berichtet und die obwaltenden Verhältnisse auch in quantitativer Hinsicht beschrieben. Es zeigte sich, daß die Entstehung der Hydrosole einmal von der Einhaltung maximaler, sich mit der Natur der Ionenreaktionen ändernder Konzentrationsgrenzen der reagierenden Ionenlösungen abhängig ist, so zwar, daß im allgemeinen nur dann Hydrosole entstehen, wenn $^1/_{10}$-normal oder noch verdünntere Lösungen angewendet werden. Als zweite wichtige Bedingung für die Beständigkeit der Hydrosole wurde erkannt, daß eines der reagierenden Ionen im Überschusse vorhanden sein muß, und daß „im allgemeinen bei titrimetrischer Durchführung der Reaktion dann Gelbildung eintritt, wenn der Reaktionsendpunkt überschritten wird". Diese Darstellung der Verhältnisse wurde gewonnen durch Anwendung von 2—10 ccm der betreffenden Lösungen, einer Menge, bei der in der Tat der Eintritt der Gelbildung mit dem Reaktionsendpunkte zusammenfällt, so daß der Eindruck erweckt wird, als ob erst durch einen geringen Überschuß der hinzutretenden Ionenlösung die Fällung bewirkt würde. Demgemäß hatte ich auch angenommen, daß die Fällung des Jodsilber-Hydrosoles durch Silbernitrat in derselben Weise vor sich geht, wie die von Linder und Picton[2]), Whitney und Ober[3]), endlich von Billitzer[4]) studierte Fällung von Arsensulfid durch Salze, z. B. $BaCl_2$. Es

---

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 39—56.

[2]) Journ. Chem. Soc. 67, 63.

[3]) Zeitschr. physik. Chem. 39, 360 und Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 842.

[4]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 320.

hätte hiernach von dem negativ geladenen Jodsilberhydrosol Silberhydroxyd adsorbiert werden müssen, während eine äquivalente Menge Wasserstoffionen in der Lösung nachzuweisen gewesen wäre. Daß diese Anschauung den Tatsachen nicht entspricht, zeigen folgende Betrachtungen. Man wird schon in vielen der in der erwähnten Abhandlung aufgestellten Tabellen die Bemerkung finden, daß die „Endfällung" zu zeitig, d. h. vor dem Endpunkte der Reaktion eintritt. Gerade dieser Umstand hat sich nun als wesentlich gezeigt und ist bisher an der Reaktion A[1]) zwischen J' und $Ag\cdot$ studiert worden, d. h. in dem Falle, daß zunächst das J' im Überschusse vorhanden ist, zu dem dann nach und nach das $Ag\cdot$ aus einer Bürette zugegeben wird. Bei Verwendung von 50 ccm $^1/_{10}$-normal KJ-Lösung, also einer bedeutend größeren als der früher angewendeten Menge, zeigt sich nun folgendes Bild: $^1/_{10}$-normal $AgNO_3$-Lösung erzeugt sofort das Hydrosol des Jodsilbers, so lange bis 49,5 ccm dieser Lösung hinzugebracht worden sind; von diesem Augenblicke an geht das Hydrosol rapid in das Gel über, und die Fällung ist mit dem Ende der Reaktion, also gerade, wenn zur KJ-Lösung 50 ccm $^1/_{10}$-normal Silbernitratlösung hinzugetreten sind, vollständig. Es ist nun ganz klar, daß gerade diese 0,5 ccm überschüssiger $^1/_{10}$ J'-Ionenlösung wesentlich für die Erhaltung des Hydrosolzustandes sind; denn durch Wegnahme derselben, also Überführung in den praktisch undissoziierten Zustand wird dieser vernichtet und macht dem Gelzustande Platz. Hierbei muß aber im Auge behalten werden, daß auch die anderen vorhandenen Ionen $K\cdot$ und NO_3' gewiß einen, wenn auch untergeordneten Einfluß auf das Hydrosol ausüben, höchst wahrscheinlich in der Weise, daß durch ihre Anwesenheit die Gelbildung *eher* eintritt, als bei Abwesenheit derselben. Bestimmt man das das Gewicht des durch Reaktion äquivalenter Ionenmengen entstandenen Gels des Jodsilbers, so findet man dieses mit dem von der Theorie geforderten Werte übereinstimmend und das Filtrat weist keine Titeränderung gegenüber den angewendeten Salzlösungen auf, d. h. ist neutral, wie ja auch nach dem bebeschriebenen Verlaufe der Reaktion zu erwarten ist. Ich werde später noch auf diese Punkte kurz einzugehen haben.

[1]) A. a. O. S. 40.

Es ist aber nun klar, warum dieses Jodsilberhydrosol, welches seine Existenz dem J'-Ion verdankt, im elektrischen Strome nach der Anode wandert: die Potentialdifferenz zwischen Hydrosol und Flüssigkeit wird durch den Gehalt des ersteren an Jodionen und der letzteren an Kaliumionen bedingt, während im umgekehrten Falle B, bei welchem die Existenz des Jodsilberhydrosols an die Anwesenheit von Silberionen gebunden ist, diese die Potentialdifferenz und also auch den Wanderungssinn des Hydrosoles bestimmen, indem in der Lösung NO_3'-Ionen verbleiben. Dabei ist es sicher nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, daß in dem komplexen Salze $KAgJ_2$ das Anion AgJ_2' ist, so daß bei der Elektrolyse der Lösung dieses Salzes AgJ an der Anode ausgeschieden wird, während umgekehrt das Kation des komplexen Salzes Ag_2JNO_3 der Komplex Ag_2J' ist, welcher bei der Elektrolyse natürlich an der Kathode AgJ ausscheidet, vollkommen in Analogie zu den entsprechenden Jodsilberhydrosolen. Ob allerdings diese komplexen Ionen, die ja durch Konzentrationsverminderung der Lösung zersetzt werden, für die Bildung und das Verhalten dieser Hydrosole eine Rolle spielen, und welche, muß vorläufig noch als vollkommen unerwiesen gelten. Es wird auch nicht leicht sein, über diesen Punkt Klarheit zu erlangen, doch sollen wenigstens Versuche in dieser Richtung unternommen werden.

Nun kommt aber noch ein weiteres Moment hinzu, welches eine besondere Erwähnung erfahren muß: das ist die Absorptionsfähigkeit der Hydrogele für bestimmte Salze, die schon durch van Bemmelen[1]) einer so eingehenden und fruchtbringenden Untersuchung unterzogen worden ist. Köthner und Aeuer[2]) haben festgestellt, daß das Gel des Jodsilbers eine besondere Fähigkeit zur Aufnahme von Silbernitrat besitzt, welches vom Gel so hartnäckig festgehalten wird, daß es auch durch übertrieben lange fortgesetztes Auswaschen mit Wasser nicht aus demselben entfernt werden kann. Die aufgenommene Menge beträgt vom Gewichte des Jodsilbers 0,1% und wird erst durch 24stündige Digestion mit Ammoniak abgegeben. Es ist dies eine der Ursachen, warum für das Atom-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 236; **18**, 26, 114, 189; **23**, 111, 321.
[2]) Ann. Chem. **237**, 123.

gewicht des Jods früher immer eine zu niedrige Zahl gefunden worden ist. Es macht sich auch dieser Gehalt an Silbernitrat durch Licht- und Hitzeempfindlichkeit des Jodsilbers kenntlich, indem es durch diese Einwirkungen schwarz wird, während silbernitratfreies Jodsilber in dieser Hinsicht vollkommen beständig ist. Es wurde aber andererseits von den erwähnten Forschern darauf hingewiesen, daß bei feiner Verteilung des sich ausscheidenden Jodsilbers und vorsichtigem Zusatze des Silbernitrates zur Jodkaliumlösung im Niederschlage kein Silbernitrat enthalten ist, solange dieses nicht im Überschusse da ist. Im vorliegenden Falle ist die Gefahr der Aufnahme von Silbernitrat durch das Jodsilber noch geringer als bei dem Versuche von Köthner und Aeuer, da man sich eine feinere Zerteilung des Jodsilbers als im Hydrosole nicht denken kann. Daher ist auch gar nichts anderes zu erwarten, als daß man erstens, wie schon erwähnt, bei Prüfung des durch Reaktion äquivalenter Ionenmengen entstandenen Geles dessen Gewicht mit dem berechneten übereinstimmend findet, und daß zweitens das erhaltene Jodsilber weder am Lichte, noch beim Erhitzen sich verändert, also frei von Silbernitrat ist, Befunde, die noch dadurch ihre Bestätigung finden, daß die Leitfähigkeit einer Lösung mit Gel, die also durch Reaktion äquivalenter Ionenmengen entstanden ist, dieselbe ist wie die Leitfähigkeit einer Lösung, die nur die gleichen Elektrolytmengen ohne Gel enthält, also wie die einer $^1/_{20}$-normalen KNO_3-Lösung. Die Ionenreaktion A zwischen J' und $Ag^{\cdot}$ verläuft also in verdünnter Lösung so, daß zunächst das Jodsilberhydrosol entsteht, daß dieses gegen Ende der Reaktion ins Gel übergeht, so daß mit dem Ende derselben die Fällung vollständig ist, und daß schließlich das Gel bei überschüssig zugesetztem Silbernitrat 0,1 % seines Gewichtes von diesem aufnimmt.

Es war nun schon früher von mir die Beobachtung gemacht worden, daß auch bei lange fortgesetzter Dialyse des nach der Reaktion A also mit überschüssigem Jodion gewonnenen Jodsilberhydrosoles dieses immer noch überschüssiges Jodion enthält, wie ja auch nach der Entstehung dieses Hydrosoles nicht verwunderlich ist. Es war nun von großem Interesse zu erfahren, wie sich das dialysierte Jodsilberhydrosol

gegen eine Lösung von $Ag^{\cdot}$-Ionen verhalten würde. Schnell zugesetzte überschüssige Silbernitratlösung bewirkt nur ganz minimale Gelbildung, da durch $Ag^{\cdot}$-Ionen im Überschuß Umladung des Hydrosoles in das positiv geladene, welches also gerade durch $Ag^{\cdot}$-Ionen existenzfähig wird, eintritt. Dagegen entsteht eine ausgiebige Fällung durch vorsichtig geleiteten Zusatz von $^1/_{10}$-normal $AgNO_3$-Lösung in möglichst geringem Überschuß derart, daß das Jodsilber sich quantitativ filtrieren läßt. Wenn man nun das Gewicht des auf diese Weise entstandenen Jodsilbergels vergleicht mit dem eines solchen, welches durch Fällung eines gleichen Volumens des Hydrosoles mit verdünnter Salpetersäure entstanden ist, so findet man das erstere stets höher, auch wenn man 0,1 % seines Gewichtes für das vom Gel nachträglich aus der Lösung aufgenommene Silbernitrat in Abzug gebracht hat. Diese Gewichtszunahme ist auf Rechnung der Überführung des im Hydrosole enthaltenen J'-Ionen durch das hinzutretende $Ag^{\cdot}$-Ion in Jodsilber zu setzen, es tritt also die Gelbildung unzweifelhaft hier durch eine Ionenreaktion ein. Allerdings ist die Gewichtszunahme geringer, als man erwarten sollte; denn, wie erwähnt, sind bei Anwendung von 50 ccm $^1/_{10}$-normal KJ-Lösung und titrimetrischer Ausführung der Ionenreaktion zwischen J' und $Ag^{\cdot}$ nach dem Verfahren A mindestens 0,5 ccm $^1/_{10}$-normal KJ-Lösung im Überschusse nötig, um die Existenz des Jodsilberhydrosoles zu gewährleisten, einer Menge, die bei Umsetzung mit $AgNO_3$-Lösung 0,011745 g AgJ oder 1 % des Gesamtgewichtes des Jodsilbers entspricht. Das hat aber offenbar darin seinen Grund, daß die bei der Ionenreaktion gleichzeitig anwesenden und sicherlich nicht ganz ohne Einfluß auf das Hydrosol bleibenden $K^{\cdot}$ und NO_3' Ionen nach der Dialyse des Hydrosoles mindestens zum größten Teile wegdiffundiert sind, so daß nun nur noch geringere Mengen von J'-Ionen für die Erhaltung des Hydrosoles benötigt werden, während der Überschuß ebenfalls durch die Membran diffundiert. Ich verzichte hier auf die Mitteilung von Zahlen, da bis jetzt nur die durch $AgNO_3$ einmal und HNO_3 das andere Mal entstandenen Gele ihrem Gewichte nach verglichen wurden, ich aber der Ansicht bin, daß es unbedingt nötig ist, bei derartigen Reaktionen vollständige

Analysen bis in die kleinste Einzelheit auszuführen, um ein vollkommenes Bild derselben zu erhalten. Die Weiterbearbeitung dieses Gebietes hat Herr cand. chem. Rothe übernommen, es sollen möglichst viele derartige Ionenreaktionen, welche zur Bildung von Hydrosolen führen, in dem bezeichneten Sinne einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

Es liegt nun der Gedanke sehr nahe, die bei der Reaktion zwischen J' und $Ag\cdot$ gewonnenen Erfahrungen auch auf andere Ionenreaktionen, abgesehen von den schon teilweise untersuchten Reaktionen des Silberions, zu übertragen. Wir kennen eine ganze Reihe von Hydrosolen, die derartigen Reaktionen ihre Entstehung verdanken, es gehören hierher einige Oxyde und vor allen Dingen alle Schwermetallsulfide. Meines Wissens sind bis jetzt dieselben Versuche, die ich für die Reaktionen des Silberions benutzte, an diesen Reaktionen nicht ausgeführt worden. Doch möchte ich darauf hinweisen, daß Jordis[1]) wenigstens die Zersetzung einer Lösung von kieselsaurem Natrium durch Salzsäure in der Weise untersucht hat, daß er verschiedene Säuremengen anwendete und dabei ganz die gleichen Verhältnisse beobachtete, wie sie beim Jodsilber obwalten. Man kann unzureichende und überschüssige Mengen Säure zur Lösung des Natriumsilikats zusetzen, immer entsteht ein Hydrosol der Kieselsäure, eine ganz bestimmte Menge der Säure dagegen bildet das Gel derselben. Es ist schon lange bekannt und von Jordis und vielen anderen bestätigt worden, daß beim Versuche, das Hydrosol der Kieselsäure durch Dialyse zu reinigen, auch bei noch so lange fortgesetzter Dialyse noch immer gewisse Ionen festgehalten werden, und daß deren Entfernung sofort Gelatinierung zur Folge hat. Es bilden also diese scheinbaren Verunreinigungen des Hydrosoles, und das ist sicher Jordis Verdienst, hierauf zuerst hingewiesen zu haben, integrierende Bestandteile des Hydrosoles selbst, noch dazu, da es in diesem Falle wohl möglich ist, durch Wiederzuführung derselben das Gel wieder in das Hydrosol zurückzuverwandeln. Jordis will aber diese geringen Mengen hydrosolbildender Ionen, als chemisch gebunden, in das gesamte recht große Molekül des Hydrosoles

[1]) Eduard Jordis, Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloïde.

einordnen und betrachtet die Gelbildung als eine chemische Reaktion dieses Moleküls. Daß die Gelbildung oft im Zusammenhange mit einer chemischen Reaktion steht, darüber wird wohl niemand zweifeln, und für den Fall des Jodsilberhydrosoles ist das ja geradezu bewiesen worden, aber mögen auch irgend welche komplexe Ionen beim Verhalten derartiger salzartiger Hydrosole mitwirken, es läßt sich an einigen Beispielen geradezu beweisen, daß Jordis' Anschauung der chemischen Bindung dieser Hydrosolbildner im Hydrosole falsch ist. Es wird ebenso wie das Gel der Kieselsäure auch das der Zinnsäure durch Alkali peptisiert, aber nicht nur die Zinnsäure allein (hierfür könnte Jordis' Anschauung noch Geltung haben), sondern auch der Zinnsäuregoldpurpur erfährt durch Alkali die gleiche Veränderung[1]) und dann eine ganze Reihe von Metallkolloïden, die mit organischen Kolloïden dargestellt worden sind, z. B. die Paalschen Präparate. Wie wollte man da ein derartiges Molekül konstruieren? Ähnliche Verhältnisse wie bei den Oxyden findet man aber auch bei den amorphen Sulfiden. Alle entstehen ja als Hydrosole durch die Reaktion zwischen dem betreffenden Metall- und dem Schwefelion, und zwar fast ohne Ausnahme durch Einwirkung überschüssigen Schwefelwasserstoffs, so daß derselbe oder richtiger wohl dessen Anion geradezu als Solbildner für die Sulfide fungiert. Diese Anschauung ist durch eine ganze Reihe von Experimenten bewiesen worden. Zunächst zeigen die Sulfidhydrosole sämtlich anodische Konvektion, dann werden die Sulfidgele des Zinks, Kupfers, Cadmiums und vieler anderer Metalle durch Schwefelwasserstoff peptisiert, während umgekehrt bei vielen Sulfidhydrosolen zu langes Erhitzen zum Sieden, eine Einwirkung, die natürlich Entweichen des Schwefelwasserstoffs zur Folge hat, eine Ausfällung des Gels bewirkt. Zudem ist in einer eingehenden Abhandlung über Sulfide von Linder und Picton[2]) nachgewiesen worden, daß sämtliche Sulfidhydrosole überschüssigen Schwefelwasserstoff enthalten, der durch ein indifferentes Gas (Wasserstoff) nicht ausgetrieben

[1]) Ann. Chem. 301, 361. Weitere Argumente gegen Jordis finden sich auch in meiner Abhandlung über kolloïdales Silber, die sich gegen Arbeiten von Hanriot richtete: dies. Journ. [2] 68, 357.

[2]) Journ. Chem. Soc. 61, 114.

werden kann und selbst noch in dem aus dem Hydrosole gefällten Gele enthalten ist. Die Verfasser bezeichnen deshalb diese Kolloïde als Hydrosulfide und stellen bestimmte Formeln für dieselben auf. Daß hierfür eine Berechtigung vorliegt, ist zum mindesten unwahrscheinlich, sicher ist nur, daß diese Sulfide eine ausgesprochene Neigung besitzen, Schwefelionen zu adsorbieren.

Ein besonderes Interesse bieten nun die Versuche von Whitney und Ober, welche die Beobachtung von Linder und Picton einem eingehenden Studium unterzogen, daß Arsensulfid bei seinem Übergange aus dem Hydrosol- in den Gelzustand, wenn die Gelatinierung durch Salze bewirkt wird, einen Teil des Kations des fällenden Salzes festhält, welcher auch durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Sie fanden dabei, daß erstens die festgehaltene Menge des Kations proportional der absoluten Menge des gefällten Kolloïds aber unabhängig von der Konzentration des ursprünglichen Hydrosols und von der Menge des fällenden Elektrolyten ist, daß zweitens die von derselben Menge des Gels festgehaltenen Gewichte der Kationen verschiedener Salze sich zueinander verhalten wie ihre Äquivalentgewichte, und daß endlich drittens im Filtrate vom Gele den aufgenommenen Kationen äquivalente Mengen von Wasserstoffionen (also Säure) nachzuweisen sind, so daß diese Forscher den Schluß ziehen, daß die betreffenden Kationen als Hydroxyde im Gel enthalten sind, also die Gelbildung eine hydrolytische Spaltung des fällenden Elektrolyten bewirkt. Die Untersuchung wurde so ausgeführt, daß das Filtrat von dem durch die Elektrolytlösung gebildeten Gele auf die beiden Ionen des fällenden Elektrolyten hin analysiert wurde. Dabei zeigte sich also eine Differenz an Kation, während die Konzentration des Anions die gleiche als in der zur Fällung verwendeten Lösung geblieben war.

Später hat dann die Untersuchung zum Teil Billitzer mit dem gleichen Erfolge nachgeprüft und hat gleichzeitig durch einen weiteren Versuch festgestellt, daß die erwähnte Adsorption des Kations des zugesetzten Elektrolyten und die Titeränderung der Lösung nur dann eintritt, wenn die Gelbildung tatsächlich stattfindet, also eine Folge dieser letzteren

ist. Die Frage, ob man deshalb ähnliche Reaktionen, wie sie bei der Gelatinierung des Jodsilberhydrosoles A durch Silbernitratlösung statthat, auch bei Fällung des Arsensulfidhydrosols durch Salze annehmen soll, muß zum mindesten als eine offene angesehen werden. Auf jeden Fall dürfte es nicht überflüssig sein, die Versuche von Whitney und Ober zu wiederholen, aber dabei nicht nur das Filtrat zu analysieren, sondern auch das Gel eingehend zu untersuchen, um den Gehalt desselben an Arsen, Schwefel und Baryum genau festzustellen, ein Verfahren, das auch einwandfrei über die Verbindung, als welche das Baryum im Niederschlage enthalten ist, Aufschluß geben muß. Die Versuche sind von mir zum Teil schon begonnen worden, und ich hoffe, bald über dieselben berichten zu können. Desgleichen beabsichtige ich auch, die Ionenreaktionen zur Gewinnung der Oxyd- und Sulfidhydrosole in derselben Weise titrimetrisch zu verfolgen, wie ich es bei den amorphen Silbersalzen getan habe, und ich möchte deshalb die Fachgenossen bitten, mir in den bezeichneten Richtungen freie Hand zu lassen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Über Synthesen im Sonnenlicht;

von

Alfred Benrath.

(Vorläufige Mitteilung.)

Im Anschluß an die Arbeiten von Klinger[1]), in denen die Einwirkung von Aldehyden auf Chinone unter Bildung von Hydrochinonestern beschrieben sind, versuchte ich, ähnliche Produkte dadurch zu erhalten, daß ich Aldehyde auf Benzil einwirken ließ, das ja dem Phenanthrenchinon ähnlich konstituiert ist.

Wie aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd im Sonnenlicht der Ester

$$\begin{array}{l} C_6H_4.COOCC_6H_5 \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ C_6H_4.COH \end{array}$$

entsteht, so dachte ich aus Benzil und Benzaldehyd den Ester

$$\begin{array}{l} C_6H_5COOCC_6H_5 \\ \quad\quad \cdot\cdot \\ C_6H_5COH \end{array}$$

darstellen zu können.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Aldehyde mit Benzil, in Röhren eingeschmolzen, dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aus mehreren Röhren schieden sich feine weiße Kriställchen aus, die sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren ließen, weil sie sich beim Auflösen zersetzten. Die Schmelzpunkte waren etwas von einander verschieden, das aus Isobutylaldehyd erhaltene Produkt I schmolz bei 137°, das aus Salicylaldehyd II bei 139°, das aus Benzaldehyd bei 143° bis 144°. Die Analysen für alle drei Substanzen ergaben dieselben Zahlen.

---

[1]) Ann. Chem. 249, 237; Ber. 31, 1214 (1898).

I. 0,1377 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4015 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

II. 0,1520 g Substanz lieferten 0,4425 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

III. 0,1427 g Substanz lieferten 0,4180 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

		I.	II.	III.
Gefunden:	C	79,54	79,39	79,87
„	H	5,25	5,23	5,15.

Es ist also bei allen Versuchen derselbe Körper entstanden, und zwar das von Klinger[1]) aufgefundene Benzilbenzoïn:

$$2\,C_6H_5COCOC_6H_5,\quad C_6H_5CH(OH)COC_6H_5.$$

Berechnet:

C = 79,62, H = 5,21.

Als Schmelzpunkt gibt Klinger 134°—135° an. Die Abweichungen der Zahlen rühren wohl von Verunreinigungen her, die bei der Unmöglichkeit, den Körper umzukristallisieren, nicht ganz entfernt werden können. Der Aldehyd wirkt also, ähnlich wie bei den Klingerschen Versuchen der Äther, nur reduzierend und nimmt selbst nicht an der Synthese teil. Am kräftigsten wirkt Salicylaldehyd, dann folgt Benzaldehyd und Isobutylaldehyd, während Anisaldehyd nur wenig, Furfurol, Zimmtaldehyd und Valeraldehyd gar nicht reduzieren.

Solche indirekte Synthesen sind in den letzten Jahren von Ciamician und Silber in großer Anzahl ausgeführt worden. Einige Synthesen, bei denen der Aldehyd aufbauend wirkt, sollen im folgenden angeführt werden.

Benzaldehyd und Chinolin.

Äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und Chinolin wurden besonnt. Allmählich schieden sich feine weiße Kriställchen ab, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und dann analysiert wurden.

---

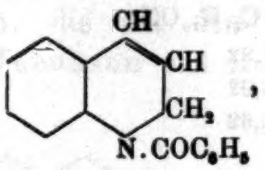
[1]) Ber. 19, 1864 (1886).

0,1438 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4295 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

0,1557 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:	Gefunden:
C = 81,70	81,46 %
H = 5,53	5,32 „
N = 5,96	6,30 „.

Es liegt also ein Additionsprodukt von Benzaldehyd an Chinolin vor, und zwar muß die Benzoylgruppe am Stickstoff sitzen, da die Substanz keinerlei basische Eigenschaften aufweist. Sie ist demnach als (N)-Benzoyldihydrochinolin,



aufzufassen.

Benzoyldihydrochinolin besitzt den Schmelzpunkt 200°, erstarrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, harzartigen Masse, ist unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und organischen Lösungsmitteln.

Ein Teil der Substanz wurde mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 10 Stunden lang auf 140° erhitzt. Benzoësäure schied sich ab, die Mutterlauge war grün gefärbt. Aus ihr ließ sich durch Alkali eine braungrüne Substanz abscheiden, die sich in Säuren leicht wieder auflöste. Die salzsaure Lösung gab mit Quecksilber- und mit Platinchlorid Niederschläge, die nicht analysenrein erhalten werden konnten. So bleibt es zweifelhaft, ob das Spaltungsprodukt als Dihydrochinolin[1]) anzusehen ist.

Nimmt man die Spaltung mit Hilfe von Alkali vor, so oxydiert sich die entstehende Base äußerst leicht zu Chinolin.

Es ist eigenartig, daß Benzaldehyd auf Pyridin nicht einwirkt.

---

[1]) Ber. 12, 101, 252, 1481; 14, 100.

Benzaldehyd und Chinaldin.

20 g Chinaldin und 15 g Benzaldehyd wurden besonnt. Nach einigen Monaten war die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, aus dem sich 22 g eines farblosen feinkristallinischen Körpers abscheiden ließen, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 131° besaß.

0,2125 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 10,4 ccm N bei 14° und 758 mm.

0,1715 g Substanz lieferten 0,5140 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
C = 81,92	81,74 %
H = 6,02	6,21 „
N = 5,62	5,73 „.

Der Körper stellt also ein Additionsprodukt von Benzaldehyd an Chinaldin dar. Er ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn, löslich in Alkohol und Benzol, löslich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe, aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder ausfällbar. Die Salze sind verhältnismäßig schwerlöslich, besonders das Nitrat, das aus der heißen salpetersauren Lösung in hellgelben federförmigen Kristallaggregaten, die den Schmelzp. 153° besitzen, auskristallisiert.

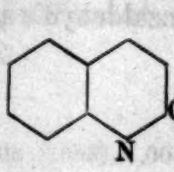
Das Platinchloriddoppelsalz, das bei 232° schmilzt, besitzt die Zusammensetzung

$$(C_{17}H_{16}NOH)_2PtCl_6.$$

0,1610 g Substanz lieferten, geglüht, 0,0340 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,48:	21,07 %.

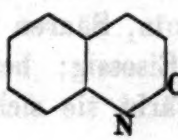
Die Base besitzt die Konstitution:



$CH_2CH(OH)C_6H_5$.

Analoge Substanzen sind schon von v. Miller[1]), der die Komponenten auf dem Wasserbad unter der Einwirkung von Chlorzink mit einander reagieren ließ, dargestellt worden. Obiger Versuch zeigt, daß das Sonnenlicht die Anlagerung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Kontaktsubstanz bewerkstelligt.

Phenyloxyäthylchinolin wurde, v. Millers Angaben gemäß, drei Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisiert. Die sich ausscheidende braune Substanz wurde unter Zugabe von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert, wobei farblose, glänzende Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 100° ausfielen, die mit dem von Wallach und Wüsten[2]) und von Jacobsen und Reimer[3]) aufgefundenen Benzylidenchinaldin,



identisch waren.

Phenyloxyäthylchinolin wurde kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Die so entstehende Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag ausschied, der aus schwefelsaurem Benzylidenchinaldin bestand. Das Filtrat wurde ausgeäthert, nach dem Verdampfen des Äthers blieb Benzaldehyd zurück, der in Benzaldazin übergeführt wurde. Dann wurde die saure Flüssigkeit alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Öl wurde in Salzsäure aufgelöst und in das orangerote, bei 225° schmelzende Platinchloriddoppelsalz übergeführt.

0,1123 g Substanz lieferten, geglüht, 0,0314 g Pt.

Berechnet für $(C_{10}H_9NH)_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 28,19	27,96 %

[1]) Ber. 20, 2041 ff.
[2]) Ber. 16, 2008.
[3]) Ber. 16, 2606.

Beim Erhitzen zerfällt also Phenyloxyäthylchinolin einerseits in Benzylidenchinaldin und Wasser, andererseits in Benzaldehyd und Chinaldin, im Sinne der Gleichungen:

$$C_9H_6NCH_2CH(OH)C_6H_5 = C_9H_6NCH:CHC_6H_5 + H_2O,$$
$$C_9H_6NCH_2CH(OH)C_6H_5 = C_9H_6NCH_3 + C_6H_5CHO.$$

Benzaldehyd und Zimtsäure.

Eine Auflösung von Zimtsäure in Benzaldehyd wurde besonnt. Es schied sich ein weißer Niederschlag aus, und viel Kohlendioxyd erzeugte im Rohr starken Druck. Nach dem Umkristallisieren aus viel Benzol stellte der Niederschlag eine aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehende Kristallmasse vom Schmelzp. 270° dar, die unlöslich ist in Wasser, Äther, Alkohol, Ligroïn, Säuren und Basen, löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig; beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Benzol färbt sie sich zuerst rot, dann braun.

0,1050 g Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,3311 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:	Gefunden:
C = 86,12	86,00 %
H = 6,22	6,40 „ .

Sowohl den Eigenschaften, als auch der Zusammensetzung nach ist der Körper mit dem von Harries[1]) und von Wislicenus[2]) aufgefundenen Dibenzoyldiphenylbutan, einem Diketon von der Konstitution:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO.CH_2.CH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CO.CH_2.CH.C_6H_5 \end{matrix},$$

identisch.

---

[1]) Ann. Chem. 296, 327.
[2]) Ann. Chem. 302, 202, 214.

Der Benzaldehyd hat sich also an die Zimtsäure angelagert; zu gleicher Zeit ist aber Kohlendioxyd ausgetreten, und unter Dehydrierung sind zwei Moleküle des neuen Körpers zu dem Diketon zusammengetreten.

$$2\,C_6H_5CH{:}CHCO_2H + 2\,C_6H_5CHO = \begin{matrix} C_6H_5CH.CH_2.COC_6H_5 \\ \cdot \\ C_6H_5CH.CH_2.COC_6H_5 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

Diese Versuche sollen im nächsten Sommer mit einer Reihe ähnlicher Körper fortgesetzt werden.

Über die Bildung saurer Salze in alkalischer Lösung;

von

Alfred Benrath.

Man nimmt allgemein an, daß sich bei der Neutralisation mehrbasischer Säuren durch Alkalien zuerst saure und dann neutrale Salze bilden. Da aber in wäßriger Lösung die Ionenreaktionen äußerst schnell verlaufen, so ist es kaum möglich, die Zwischenprodukte zu isolieren. In Alkohol aber, der viel weniger dissoziierend wirkt, verlaufen Ionenreaktionen nicht spontan, sondern sie beanspruchen eine beträchtliche Zeit; die Zwischenprodukte sind manchmal leicht zu fassen, besonders wenn sie, wie im vorliegenden Fall, schwerlöslich sind.

Als sehr geeignet zu solchen Versuchen, erwies sich Weinsäure und Natriumalkoholat, beides in alkoholischer Lösung. Ebenso wie Alkoholat, wirkt auch Hydroxyd. Ersteres wurde deshalb gewählt, weil man von ihm eine Lösung von ganz bestimmter Konzentration mit leichter Mühe herstellen kann.

Gibt man die zur Bildung von saurem Tartrat ausreichenden Mengen von Alkoholat und Weinsäure, beide in alkoholischer Lösung, zusammen, so erhält man zuerst eine klare Lösung, die allmählich gallertig wird und schließlich zu einem weißen kristallinischen Brei erstarrt. In der Hitze geht dieses Erstarren viel schneller vor sich als bei niedriger Temperatur. Das sich ausscheidende Kristallmehl besteht aus saurem Tartrat. Kocht man dieses lange Zeit mit Alkohol, so verändert es sich nicht; es bildet sich kein neutrales Salz.

Läßt man die zur Bildung des neutralen Salzes ausreichenden Mengen von Alkoholat und Weinsäure auf einander einwirken, so erhält man ein Gemisch von saurem und von neutralem Salz. Man kann die Menge des Alkalis selbst auf das vierfache steigern, ohne daß sich völlig neutrales Salz bildet. In stark alkalischer Lösung entsteht also ein sauer reagierendes Salz.

Allmählich aber geht das saure Salz in Berührung mit der alkalischen Flüssigkeit in das neutrale über. 3 g primären Tartrats waren schon nach dreistündigem Kochen mit der zur Bildung des sekundären nötigen Menge Alkali in letzteres umgewandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur waren zu dieser Umwandlung mehrere Tage nötig. Die Versuche, die Geschwindigkeit dieser Reaktion festzustellen, scheiterten daran, daß das neu gebildete Salz kleine Mengen des sauren einhüllten und so das Angreifen des Alkoholats verzögerten.

Eigenartig ist der Einfluß, den die Verdünnung auf die Natur des Niederschlages ausübt. In allen folgenden Versuchen wurden 3,3 g Weinsäure und 1 g Natrium in gleichen Mengen Alkohol aufgelöst, und die Lösungen bei einer bestimmten Temperatur zusammengegossen. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Minuten lang gerührt, dann schnell abfiltriert, der Niederschlag mehrmals mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und titrimetrisch analysiert.

Die erste Kolumne der Tabelle enthält die gesamte Alkoholmenge, die anderen die in dem Niederschlag vorhandenen Mengen sauren Salzes in Prozenten, bei 0°, 10° und beim Siedepunkt.

40	71	76	50,5
60	59	71	56
80	33	62	50
100	19	34	49

Man sieht also deutlich, daß die Verdünnung bei niedriger Temperatur eine große Rolle spielt, und zwar scheinbar im Widerspruch mit dem Gesetz der Massenwirkungen, während dieser Einfluß bei Siedetemperatur nahezu wegfällt.

Diese Abweichungen erklären sich folgendermaßen. Die zunächst ausfallende gallertige Form des sauren Salzes wird von Alkali leichter angegriffen als die stabilere kristallinische. Der gallertige Zustand bleibt aber um so länger bestehen, je niedriger die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist.

Ähnlich wie Weinsäure reagieren auch andere mehrbasische Säuren, z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure. Auch sie liefern zuerst saure Salze, die sich allmählich in

neutrale umwandeln. Bei der Schwefelsäure geht diese Umwandlung äußerst schnell von statten, weil erstens diese Säure viel reaktionsfähiger ist als Weinsäure, und weil zweitens das primäre Natriumsulfat sich unter Alkohol leicht in sekundäres Salz umwandelt. 3 g des Salzes waren beim Kochen in 20 ccm Alkohol in 2 Stunden, beim Stehen bei Zimmertemperatur in 2 Tagen in neutrales Salz umgewandelt. Beim Zusammenwirken dieser beiden Faktoren ist es erklärlich, daß sich bei der Einwirkung von zur Bildung des neutralen Salzes ausreichenden Mengen Schwefelsäure und Natriumalkoholat aufeinander ein Produkt bildet, das nur 7 % saures Salz enthält. Das saure Salz ist aber so unbeständig, daß man selbst mit der doppelten Menge Schwefelsäure ein Salz erzielt, das nur 43 % primäres Sulfat enthält.

In allen angeführten Fällen handelt es sich deutlich um stufenweise Reaktionen, bei denen sich zuerst ein weniger stabiles Produkt bildet, das sich allmählich in eine stabile Form umwandelt.

Das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Halogenwasserstoffsäuren;

von

Th. Döring.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Bergakademie zu Freiberg in Sachsen.)

Als Ergänzung der seinerzeit in diesem Journal erschienenen Publikation[1]) teile ich im folgenden die Ergebnisse mit, zu welchen die Untersuchung des chemischen Verhaltens des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure geführt hat. Aus Zweckmäßigkeitsgründen sollen diese Resultate neben einander gestellt werden.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung bildete das früher mit Chrom I bezeichnete Produkt, bezüglich dessen Reinheit und Zerkleinerungsgrad auf das in der eingangs erwähnten Veröffentlichung Gesagte[2]) verwiesen sei. Wie ich gleich hier ein für allemal bemerken möchte, ergaben besondere, unter Anwendung einer mir zur Verfügung stehenden Probe unreineren Chroms (Chrom III), im übrigen aber unter den gleichen Bedingungen wie mit Chrom I vorgenommene Versuche, daß sich das letztere bedeutend widerstandsfähiger gegen die zur Untersuchung herangezogenen Säuren erwies, als das weniger reine Metall, — eine Erscheinung, welche bekanntlich auch viele andere Metalle zeigen, und die auch früher bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das Chrom konstatiert werden konnte.

---

[1]) Th. Döring, das chemische Verhalten des auf aluminothermischem Wege dargestellten Chroms gegen Chlorwasserstoffsäure, dies. Journ. [2] 66, 65—103 (1902).

[2]) A. a. O. S. 72.

I. Qualitative Untersuchung der Einwirkung vorgenannter Halogenwasserstoffsäuren auf Chrom.

Ließ man überschüssige Mengen dieser Säuren im Reagenzglase bei Zimmertemperatur auf kleine Quantitäten des Chroms einwirken, so erfolgte die Auflösung des Metalls je nach dem chemischen Charakter und je nach der gewählten Konzentration der Säuren unter mehr oder minder lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, dem natürlich in jedem Falle geringe Mengen gasförmiger, den im angewandten Chrom vorhandenen Fremdkörpern entstammender Verunreinigungen beigemengt waren. Nebenbei sei bemerkt, daß sich dieser Auflösungsprozeß nur bei Anwendung von einigermaßen konzentrierter Fluorwasserstoffsäure stets bis zur völligen Aufzehrung des Metalls fortsetzte, während auch bei lang andauernder Einwirkung von Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure selbst höherer Konzentration oft minimale Anteile des Chroms ungelöst, und zwar vollkommen blank und unangegriffen, zurückblieben.[1])

Die Mindestkonzentration, welche die Säuren besitzen mußten, um bei Zimmertemperatur noch lösend auf das Chrom einzuwirken, lag bei Bromwasserstoffsäure zwischen 1,60 und 1,40 g-Mol. HBr im Liter; bei farbloser[2]) Jodwasserstoffsäure zwischen 2,40 und 2,20 g-Mol. HJ im Liter; bei Fluorwasserstoffsäure zwischen 1,50 und 1,32 g-Mol. HF im Liter.

---

[1]) So blieben selbst nach $2^1/_2$tägiger Behandlung von:

0,0301 g Chrom mit 5 ccm einer 6-norm. Bromwasserstoffsäure 0,66 %,
0,0284 g Chrom mit 5 ccm einer 3-norm. Bromwasserstoffsäure 1,06 %,

nach 4tägiger Behandlung von:

0,0679 g Chrom mit 7 ccm einer 5,5-norm. Jodwasserstoffsäure 2,80 %,
0,0880 g Chrom mit 7 ccm einer 2,8-norm. Jodwasserstoffsäure 1,47 %

des Metalls unangegriffen zurück.

[2]) Enthielt die Jodwasserstoffsäure freies, durch partielle Zersetzung derselben entstandenes Jod gelöst, so vermochte sie selbst in hochkonzentriertem Zustande bei tagelanger, ja wochenlanger Berührung mit dem Chrom keinen Angriff auf letzteres auszuüben, — eine Erscheinung, die sich ja zwanglos durch die von W. Ostwald (Abh. d. math.-phys. Klasse d. K. S. Ges. d. Wiss. XXV, Nr. 4, S. 227) beobachtete inaktivierende Wirkung des freien Jodes auf metallisches Chrom erklären läßt.

Beim Erhitzen kleiner Mengen des Chroms mit überschüssigen Quantitäten genügend konzentrierter Säuren wurde das Metall unter meist stürmisch verlaufender Wasserstoffentwicklung fast immer vollkommen gelöst.[1])

Bei erhöhter Temperatur lag die Mindestkonzentration, in welcher die zur Untersuchung herangezogenen Halogenwasserstoffsäuren noch einen Angriff auf das Chrom auszuüben vermochten, bei Bromwasserstoffsäure zwischen 0,28 und 0,22 g-Mol. HBr im Liter; bei farbloser Jodwasserstoffsäure zwischen 2,00 und 1,70 g-Mol. HJ im Liter[2]); bei Fluorwasserstoffsäure zwischen 0,28 und 0,22 g-Mol. HF im Liter.

Während die bei Zimmertemperatur entstandenen Lösungen, — gleichviel, ob sie erhalten wurden durch Behandlung kleiner Mengen des Chroms mit den Halogenwasserstoffsäuren im offenen Reagensglase, oder in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoffatmosphäre, — bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure schon beim Beginn der Auflösung ausgesprochen grün gefärbt waren und so blieben, zeigten sie bei Verwendung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure anfänglich eine bläulich-grüne Farbe, die im weiteren Verlaufe des Lösungsprozesses entweder in eine rein grüne, oder — wie dies öfters bei längerem Stehen der durch Einwirkung verdünnter Säuren auf das Chrom erfolgenden Lösungen beobachtet wurde — in eine blauviolette Farbe umschlug. Nach völliger Beendigung des Auflösungsprozesses enthielten diese bei Zimmertemperatur hergestellten Chromlösungen nachgewiesenermaßen nur sehr geringe Mengen von Chromhalogenür (Chrombromür, Chromjodür, Chromfluorür).

Wesentlich anders gestalteten sich die Ergebnisse, wenn die Auflösung des Chroms bei erhöhter Temperatur in

---

[1]) Natürlich hinterblieb auch bei vollkommener Aufzehrung des Metalles jener geringfügige, aus Siliciumoxyd und Chromoxyd bestehende Rückstand, welcher schon bei der Behandlung des Chroms mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wurde (vgl. dies. Journ. [2] 66, 68, 96, 97).

[2]) Dies stimmt befriedigend mit den Angaben W. Hittorfs (Z. physik. Chem. 30, (1899), S. 481 ff.) überein, denen zufolge das Goldschmidtsche Chrom von 12 prozent. (= 1,41-normaler) Jodwasserstoffsäure selbst in der Siedehitze noch nicht angegriffen, von 20 prozent. (= 2,35-normaler) Jodwasserstoffsäure aber beim Erhitzen aufgelöst wurde.

einer Luftatmosphäre oder besser noch in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefäße bewirkt wurde. In den auf diese Weise frisch hergestellten Lösungen, die bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure wieder grüne Farbe zeigten, bei Verwendung von Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure aber anfänglich und auch selbst nach der Aufzehrung des Metalles fast rein blau gefärbt waren[1]) und erst nach mehrstündigem Stehen je nach der größeren oder geringeren Konzentration der Säuren einen grünlichen oder violetten Farbenton annahmen, ließen sich neben Chromhalogenid auch stets erhebliche Mengen von Chromhalogenür nachweisen.[2])

Es entstand also bei der Behandlung von metallischem Chrom mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure offenbar zunächst Chromhalogenür, welches dann in Chromhalogenid überging. Da sich diese Umwandlung auch bei völligem Sauerstoffabschluß vollzog, konnte sie nur durch eine unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Zersetzung der Halogenwasserstoffsäure oder des Wassers[3]) seitens des Chromhalogenürs bedingt sein. Tatsächlich wurde auch beobachtet, daß sich aus den bei der Einwirkung kalter oder heißer Halogenwasserstoffsäuren auf Chrom entstandenen Lösungen nach vollständiger Aufzehrung des Metalles noch fortgesetzt kleine Wasserstoffbläschen entwickelten, welche größtenteils von dem minimalen säureunlöslichen Rückstande des Chroms auszugehen schienen. Diese nachträgliche Gasentwicklung war, namentlich in den bei Zimmertemperatur bereiteten Lösungen, anfänglich ziemlich rege, flaute aber all-

---

[1]) Beim Erwärmen kleiner Mengen des Chroms mit Bromwasserstoffsäure im offenen Reagenzglase war die reine Blaufärbung nur vorübergehend zu beobachten.

[2]) In den fluorwasserstoffsauren Auflösungen des Chroms gelang dieser Nachweis allerdings nur dann sicher, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre hergestellt wurden; denn das Chromfluorür, welches Poulenc (Compt. rend. 116, 253 [1893]) als eine grüne, durchscheinende, in Wasser wenig lösliche Masse beschreibt, wird in gelöstem Zustande durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs mit großer Schnelligkeit in Chromisalz umgewandelt.

[3]) Über Zersetzung des Wassers durch Chromchlorür vergleiche R. Peters, Z. f. physik. Chem. 26, 217 (1898); Berthelot, Compt. rend. 127, 24 (1898); W. Manchot u. J. Herzog, Ber. 33, 1745 (1900).

mählich ab und geriet schließlich — oft erst nach stundenlanger Dauer — ins Stocken.

II. Quantitativ durchgeführte Untersuchung der Bildung von Chromhalogenid bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure auf Chrom bei Luftabschluß.

Es galt zunächst festzustellen, ob der freiwillig stattfindende Übergang des primär entstandenen Chromhalogenürs in das entsprechende Halogenid seitens der bei der Auflösung herrschenden Temperatur, sowie seitens der chemischen Natur, der Menge und der Konzentration der jeweils angewandten Säure wesentlich beeinflußt wurde. Zu diesem Zwecke ward durch zahlreiche, zum Teil bei Zimmertemperatur, zum Teil unter anfänglicher Erhitzung des Entwicklungsgefäßes auf 100° vorgenommene Versuche der

Betrag

ermittelt, den diese sekundär erfolgende Halogenidbildung nach beendigter Auflösung des Metalls erreicht hatte, wenn wechselnde Mengen des Chroms und überschüssige Quantitäten von Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure verschiedener Konzentration zur Anwendung gebracht wurden.

Ebenso wie früher[1]) ließ ich auch hier die Einwirkung des jeweils angewandten Säurequantums auf die gewogenen Mengen des Chroms in einer Atmosphäre luftfreien Wasserstoffs vor sich gehen und ermittelte das Gesamtvolumen des bei dem Auflösungsprozeß entwickelten Gases, aus dem sich durch eine einfache stöchiometrische Rechnung die entstandene Menge des Chromhalogenids ergab. Da das Chrombromür, Chromjodür und Chromfluorür in saurer Lösung durch die katalytische Wirksamkeit des Platinmohres rasch und ebenso vollständig nach Maßgabe der allgemeinen Gleichung

$$2CrX_2 + 2HX = 2CrX_3 + H_2 \qquad (X = Br, J, F)$$

in das entsprechende Halogenid umgewandelt wurde, wie dies früher vom Chromchlorür berichtet ward, erfolgte auch hier die quantitative Bestimmung der in den Chromlösungen nach

[1]) Dies. Journ. [2] 66, 88—90 (1902).

Tabelle A.

	Nummer des Versuches.	Der Auflösungsprozeß ward eingeleitet bei	Angewandte Menge des Chroms in Gramm.	Angewandte Säure: Menge in ccm:	Angewandte Säure: Konzentration in g-Mol. pro Liter	Berechnete Ausbeute an Gas in ccm bei der völligen Auflösung des Chroms zu: Chromhalogenür:	Berechnete Ausbeute an Gas in ccm bei der völligen Auflösung des Chroms zu: Chromhalogenid:	Das Volumen des tatsächlich entwickelten Gases betrug in ccm (nach Korrektionen): vor Zusatz von Platinmohr:	Das Volumen des tatsächlich entwickelten Gases betrug in ccm (nach Korrektionen): nach Zusatz von Platinmohr:	Das Molekularverhältnis zwischen den nach Beendigung der freiwilligen Gasentwicklung [1]) in den Lösungen vorhandenen Mengen an Chromhalogenür u. Chromhalogenid berechnete sich zu:	Atomistisches Verhältnis zwischen den Gewichtsmengen des wirklich in elementarem Zustande vorhandenen Chroms und des Wasserstoffs [2]), welcher bei der Auflösung des Metalls in den Halogenwasserstoffsäuren entwickelt wurde: vor Zusatz des Platinmohrs:	Atomistisches Verhältnis zwischen den Gewichtsmengen des wirklich in elementarem Zustande vorhandenen Chroms und des Wasserstoffs [2]), welcher bei der Auflösung des Metalls in den Halogenwasserstoffsäuren entwickelt wurde: nach Zusatz des Platinmohrs:
Chrom und Bromwasserstoffsäure	1.	100°	0,1385	9,0	3,72	57,5	86,5	73,1	86,4	1 : 1,15	1 : 2,53	1 : 2,99
	2.	100°	0,1365	9,0	2,96	56,7	85,2	80,0	84,5	1 : 5,09	1 : 2,81	1 : 2,97
	3.	Zimmertemp.	0,1237	9,0	2,96	51,3	77,2	71,1	71,'	1 : ∞	1 : 2,75	1 : 2,75 [3])
	4.	100°	0,1408	13,5	2,48	58,4	87,9	73,7	86,4	1 : 1,18	1 : 2,51	1 : 2,94
	5.	100°	0,1358	10,0	2,48	56,4	84,8	72,1	84,4	1 : 1,25	1 : 2,50	1 : 2,93
	6.	Zimmertemp.	0,1362	15,0	2,22	56,5	85,0	79,4	83.4	1 : 5,63	1 : 2,79	1 : 2,93
	7.	100°	0,1383	10,0	1,86	57,4	86,4	67,0	86,9	1 : 0,47	1 : 2,32	1 : 3,01
	8.	100°	0,1483	12,5	1,49	61,6	92,6	81,4	92,8	1 : 1,71	1 : 2,63	1 : 3,00
	9.	100°	0,1396	15,0	1,22	57,9	87,2	77,7	87,3	1 : 2,03	1 : 2,65	1 : 3,03
	10.	Zimmer-	0,1223	7,0	5,53	50,8	76,4	77,1	77,4	1 : 86,15	1 : 3,02	1 : 3,03

Chrom und Jodwasserstoffsäure	9.	100°	0,1396	15,0	1,22	57,9	87,2	77,7	87,3	1 : 2,03	1 : 2,65	1 : 3,03
	10.	Zimmertemp.	0,1223	7,0	5,53	50,8	76,4	77,1	77,4	1 : 86,15	1 : 3,02	1 : 3,03
	11.	100°	0,1378	9,0	4,69	57,2	86,0	82,2	87,2	1 : 4,91	1 : 2,86	1 : 3,03
	12.	100°	0,1246	10,0	3,70	51,7	77,8	60,8	77,5	1 : 0,54	1 : 2,34	1 : 2,98
	13.	100°	0,1364	10,0	3,52	56,6	85,2	62,2	79,2	1 : 0,32	1 : 2,18	1 : 2,78 [3]
	14.	100°	0,1199	10,0	2,77	49,8	74,9	62,6	75,7	1 : 0,96	1 : 2,50	1 : 3,02
	15.	Zimmertemp.	0,1283	10,0	2,77	53,3	80,1	79,3	79,3	1 : ∞	1 : 2,96	1 : 2,96
Chrom und Fluorwasserstoffsäure	16.	Zimmertemp.	0,1246	10,0	22,42	51,7	77,8	78,5	78,5	1 : ∞	1 : 3,02	1 : 3,02
	17.	100°	0,1271	8,0	22,42	52,8	79,4	71,1	78,3	1 : 2,50	1 : 2,70	1 : 2,95
	18.	Zimmertemp.	0,1253	8,0	16,82	52,6	79,1	78,5	78,5	1 : ∞	1 : 2,99	1 : 2,99
	19.	Zimmertemp.	0,1247	9,0	11,21	51,8	77,9	78,6	79,0	1 : 65,84	1 : 3,02	1 : 3,02
	20.	Zimmertemp.	0,1183	10,5	8,41	49,1	73,9	74,2	74,2	1 : ∞	1 : 3,03	1 : 3,03
	21.	100°	0,1196	10,0	5,60	50,2	75,5	70,9	74,4	1 : 5,83	1 : 2,83	1 : 2,97
	22.	Zimmertemp.	0,1198	10,0	5,60	49,7	74,8	75,3	75,3	1 : ∞	1 : 3,01	1 : 3,01
	23.	100°	0,1199	9,5	5,60	50,3	75,6	72,6	75,4	1 : 7,85	1 : 2,89	1 : 3,00
	24.	Zimmertemp.	0,1199	10,0	2,80	50,3	75,6	74,7	74,7	1 : ∞	1 : 2,98	1 : 2,98
	25.	100°	0,1292	10,0	2,80	53,6	80,7	80,1	80,6	1 : 52,08	1 : 2,97	1 : 2,99

[1]) Das Ende der freiwilligen Gasentwicklung wurde als gekommen erachtet, wenn die innerhalb 30 Minuten erfolgte Zunahme des bereits entbundenen Gasvolumens weniger als 0,1 ccm betrug.

[2]) Natürlich ward hierbei nur diejenige Quantität des Wasserstoffs in Betracht gezogen, welche nach Abrechnung des dem minimalen Eisen-, Mangan- und Aluminiumgehalte des Metalls entstammenden Gasvolumens hinterblieb.

[3]) Trotz des vorhandenen großen Säureüberschusses war nicht alles Chrom aufgelöst worden.

Beendigung der Gasentwicklung noch unverändert zurückgebliebenen Chromoverbindung durch Zugabe von etwas Platinmohr und Messung des beim Übergang in die Chromiverbindung in Freiheit gesetzten Wasserstoffs.[1]) Bezüglich der zu den Versuchen dienenden Apparatur[2]) und der wegen der Verunreinigungen des Chroms bei der Berechnung der Resultate vorzunehmenden Korrektionen sei auf die frühere Publikation verwiesen.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse einiger dieser Versuche sind in der vorhergehenden Tabelle A niedergelegt.

Die dort mitgeteilten Resultate bestätigten zunächst übereinstimmend die bereits bei der qualitativen Untersuchung gemachte Beobachtung, daß das Chrom bei seiner vollständigen Auflösung in Halogenwasserstoffsäuren niemals reines Chromhalogenür lieferte, sondern bei Zimmertemperatur ganz oder wenigstens nahezu vollständig in Chromhalogenid übergeführt wurde; bei der Auflösung des Metalles in der Wärme

---

[1]) Dieses Verfahren ermöglichte eine rasche und auch hinlänglich genaue quantitative Bestimmung des Chromhalogenürs, sofern nur — wie dies geschah — genügend enge Gasbüretten benutzt wurden. Im Gegensatz zu näher liegenden Bestimmungsmethoden (Titration mit Permanganat oder Bichromatlösung [Mazzucchelli, Chem. Centr. 1905, II, S. 294], Zugabe von überschüssiger 0,1-normaler Jodlösung und Zurückmessung des Überschusses mit Thiosulfat) ward insbesondere die Anwendbarkeit des gewählten Verfahrens weder durch den geringen Schwefelwasserstoff- und Ferrosalzgehalt, noch durch die intensiv grüne oder blauviolette Farbe der nach Beendigung der Gasentwicklung verbliebenen Lösungen in Frage gestellt.

Aus den letztgenannten und noch anderen Gründen hatten auch meine Versuche, ein Bestimmungsverfahren auf die durch Chromhalogenür bewirkte Abscheidung metallischen Goldes aus säurefreier Goldchloridlösung zu gründen, oder das Chromhalogenür in saurer Lösung durch Zugabe einer abgemessenen, überschüssigen Menge normaler Kaliumchromatlösung in Chromhalogenid überzuführen und dann das unverändert gebliebene Chromat nach dem Bunsenschen Verfahren zu bestimmen, nicht den gewünschten Erfolg.

[2]) Die Auflösung des Chroms in Fluorwasserstoffsäure konnte selbstverständlich nicht in dem früher beschriebenen gläsernen Kölbchen mit Bürettenaufsatz erfolgen, sondern wurde in einem geräumigen Platintiegel vorgenommen, welcher mit einem Platinröhrchen tragenden Kautschukpfropfen gasdicht verschlossen werden konnte.

blieben dagegen auch nach der Aufzehrung des Chroms mehr oder weniger erhebliche Mengen des anfänglich entstandenen Chromhalogenürs unverändert zurück, welche indessen zu dem bereits in Chromhalogenid umgewandelten Anteile des Chromosalzes weder in einem konstanten, noch in einem einigermaßen einfachen Molekularverhältnisse standen. Eine Beeinflussung des letzteren seitens der Konzentration der angewandten Säure und der Konzentration der entstandenen Lösung an Chromhalogenür, für welche gewisse Beobachtungen bei qualitativ durchgeführten Lösungsversuchen zu sprechen schienen, kam in den vorstehend tabellarisch zusammengestellten Ergebnissen nicht klar zum Ausdruck; wohl aber ließ ein Blick auf die einzelnen Zahlenwerte dieses Molekularverhältnisses deutlich erkennen, daß bei der Auflösung des Chroms in heißer Fluorwasserstoffsäure die freiwillig erfolgende Zersetzung des zunächst entstandenen Chromhalogenürs ungleich weiter fortschritt, als bei Anwendung erwärmter Bromwasserstoffsäure, und in diesem Falle wiederum größere Beträge erreichte, als wenn Jodwasserstoffsäure als Lösungsmittel diente.

Einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der durchschnittlichen Geschwindigkeit, mit welcher das bei der Behandlung des Chroms mit überschüssiger Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure primär entstandene Halogenür während und nach der Auflösung des Metalles in Halogenid überging, gaben die folgenden, bei Ausführung der Versuche 6, 9, 12, 15, 17 und 24 (siehe Tabelle A) vorgenommenen und in der nachstehenden Tabelle B zusammengefaßten Bestimmungen.

Angesichts dieser recht beträchtlichen durchschnittlichen Geschwindigkeiten, mit denen sich das zunächst entstandene Chromosalz während und nach der Auflösung des Metalls in das entsprechende Chromisalz verwandelte, konnte es scheinen, als ob das Chrombromür, Chromjodür und Chromfluorür in saurer Lösung auch bei Ausschluß von Sauerstoff überaus unbeständige Verbindungen wären. Nachstehend beschriebene Versuche zeigten indessen, daß den bei der Behandlung des Chroms mit überschüssiger Säure anfänglich entstehenden chromhalogenidhaltigen Chrom-

Tabelle

Nummer des Versuches.	Der Auflösungsprozeß ward eingeleitet bei	Angewandte Menge des Metalls in Gramm.	Angewandte Menge, Konzentration und Art der Säure.	Vom Beginne der Auflösung bis zur Aufzehrung des Metalles verflossene Zeit t in Stunden.	Es berechnete sich die bei vollständiger Auflösung des Chroms zu Halogenür zu erwartende Ausbeute an		Es betrug die Menge des während der Zeit t		
					Chromhalogenür (in g) zu:	Wasserstoff (in ccm) zu:	tatsächlich entwickelten Wasserstoffs in ccm (korrig.):	in Halogenid umgewandelten Chromhalogenürs	
								in Gramm:	in Proz. des Chromhalogenürs, welches bei der völligen Auflösung der angewandten Chrommenge theoretisch entstehen könnte:
6'.	Zimmertemperatur	0,1362	15 ccm 2,22-n. HBr	5	0,5382	56,5	68,3	0,2234	41,51
9'.	100°	0,1396	15 ccm 1,22-n. HBr	3	0,5516	57,9	67,4	0,1798	32,60
12'.	100°	0,1246	10 ccm 3,70-n. HJ	3	0,7101	51,7	57,6	0,1611	22,69
15'.	Zimmertemperatur	0,1283	10 ccm 2,77-n. HJ	19	0,7311	53,3	73,8	0,5597	76,55
17'.	100°	0,1271	8 ccm 22,42-n HF	½	0,2137	52,8	60,8	0,0644	30,15
24'.	Zimmertemperatur	0,1199	10 ccm 2,80-n. HF	4	0,2016	50,3	66,3	0,1289	63,93

B.

Nach erfolgter Aufzehrung des Metalls bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung verflossene Zeit t_1 in Stunden.	Es betrug die Menge des während der Zeit t_1			Von dem primär entstandenen Chromhalogenür wurden demnach durchschnittlich pro Stunde in Halogenid umgewandelt	
	in Freiheit gesetzten Wasserstoffs in ccm (korrig.):	in Halogenid umgewandelten Chromhalogenürs			
		in Gramm:	in Prozent des Chromhalogenürs, welches bei der völligen Auflösung der angewandten Chrommenge theoretisch entstehen könnte:	während der Auflösung:	nach beendigter Auflösung:
$18^3/_4$	11,1	0,2101	39,04	0,0447 g = 8,30 %	0,0112 g = 2,08 %
$13^2/_3$	10,3	0,1950	35,35	0,0599 g = 10,87 %	0,0143 g = 2,59 %
$23^5/_6$	3,2	0,0874	12,30	0,0534 g = 7,56 %	0,0037 g = 0,52 %
28	5,5	0,1502	20,54	0,0295 g = 4,03 %	0,0054 g = 0,73 %
1	10,3	0,0830	38,82	0,1288 g = 60,30 %	0,0830 g = 38,82 %
$4^1/_3$	8,4	0,0677	33,56	0,0322 g = 15,98 %	0,0156 g = 7,74 %

bromür[1])-, Chromjodür- und Chromfluorürlösungen — letzteren allerdings in wesentlich geringerem Grade — eine relativ bedeutende Unveränderlichkeit zukam, sofern nur diese Flüssigkeiten von dem noch ungelösten Chrom und den minimalen säureunlöslichen Verunreinigungen des Metalles rechtzeitig getrennt und vor Luftzutritt geschützt wurden.

Die Ausführung der diesbezüglichen Versuche 26, 27 und 28 gestaltete sich folgendermaßen:

Etwa 2,5—3 g Chrom wurden in einem kleinen, mit einem Uhrglase lose bedeckten Erlenmeyerkolben ca. 10 Minuten lang mit einer gemessenen, überschüssigen Quantität der jeweils zur Anwendung gelangenden, mäßig verdünnten (3-normalen) Halogenwasserstoffsäure erwärmt, bis sich eine genügende Menge Chrom gelöst hatte, und die Wasserstoffentwicklung stürmisch im Gange war. Dann ward die Flüssigkeit unverzüglich von dem in lebhaftester Auflösung begriffenen Metall abfiltriert[2]) und das mit luftfreiem Wasser auf 100—110 ccm

---

[1]) Beweise für die verhältnismäßig große Beständigkeit einer neutralen oder saueren Chrombromürlösung erhielt ich außerdem durch Versuche, bei welchen von festem Chrombromür ausgegangen ward, einem aus weißen, glänzenden Kriställchen bestehenden Salze, welches durch andauerndes Erhitzen von völlig trockenem Chrombromid in einem Strome von absolut luft- und feuchtigkeitsfreiem Wasserstoff hergestellt wurde (vergl. H. Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] 25 (1882), 403). Die rein blauen wäßrigen Lösungen dieses Salzes, die bei einem Versuch 0,6897 g, bei einem anderen 0,8353 g Chrombromür in 150 ccm enthielten, konnten bei Luftabschluß 4 Tage lang in neutralem und noch einen weiteren Tag in angesäuertem Zustande bei Zimmertemperatur aufbewahrt oder stundenlang auf ca. 90° erhitzt werden, ohne daß sie ihre Farbe veränderten oder eine unter Wasserstoffentwicklung und Chrombromidbildung erfolgende Zersetzung erlitten. Eine solche ward in neutralen wäßrigen Chrombromidlösungen auch durch Platinmohr selbst bei fünftägiger Berührungsdauer nicht herbeigeführt, während sie sich in kürzester Zeit und vollständig im Sinne der Gleichung $2\,CrBr_3 + 2\,HBr = 2\,CrBr_3 + H_2$ vollzog, sobald die mit dem Katalysator versetzten Lösungen angesäuert wurden.

[2]) Bei Verwendung von Fluorwasserstoffsäure mußte diese Operation ebenso wie schon die Herstellung der Lösung wegen der großen Empfindlichkeit des Chromfluorürs gegen den Luftsauerstoff in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgen; daß zur Bereitung und Aufbewahrung dieser Lösung natürlich nur Platingefäße und paraffinierte Glasgefäße zur Anwendung gelangten, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

verdünnte Filtrat in einem von Wasserstoff durchströmten und unter kaltem Wasser stehenden, graduierten Glaszylinder der völligen Abkühlung überlassen. Durch den Druck des einem Kippschen Apparate entnommenen Wasserstoffgases wurden dann abgemessene Raumteile der gut durchgeschüttelten Lösungen in zwei kleinere, mit Wasserstoff gefüllte und unter Wasser stehende Präparatengläser übergeführt, deren Verschlußstopfen mit einem Einlaufrohr für die Lösung und einem Abzugsrohr für den verdrängten Wasserstoff versehen waren. Im Flüssigkeitsinhalte des einen (in nachstehender Tabelle mit α bezeichneten) Glases wurden unmittelbar nach der Füllung die vorhandenen Mengen Chromhalogenür und Chromhalogenid bestimmt[1]), während das andere (mit β bezeichnete) Glas in dicht verschlossenem Zustande 1—2 Wochen lang unter Wasser aufbewahrt ward, ehe der Gehalt der in ihm enthaltenen Lösung an Chromhalogenür und Chromhalogenid ermittelt wurde. Am Verschlußstopfen dieses Gefäßes war übrigens eine einfache Vorrichtung zum Auffangen und Messen des Wasserstoffs angebracht, der sich bei eintretender Umwandlung des Halogenürs in das Halogenid notwendigerweise entwickeln mußte.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle C zusammengestellt.

Die in den Tabellen B und C niedergelegten Ergebnisse bewiesen zunächst, daß bei der Behandlung von metallischem Chrom mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure die Umwandlung des primär entstandenen Chromhalogenürs in Chromhalogenid nicht etwa erst nach Beendigung der Auflösung, sondern in sehr beträchtlichem Umfange schon während derselben erfolgte. Außerdem aber ließ ein Vergleich der umstehend mitgeteilten Resultate 26, 27 und 28 mit den in der vorhergehenden Tabelle B zusammengefaßten Ergebnissen der ebenfalls

[1]) Zu diesem Zwecke ward zunächst in der früher beschriebenen Art und Weise (siehe Seite 400) der Gehalt der Flüssigkeit an Chromhalogenür und darauf in der vom Platinmohr abfiltrierten Lösung die Menge des überhaupt gelösten Chroms auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt. Aus beiden Bestimmungen ergab sich dann der Gehalt der Flüssigkeit an Chromhalogenid durch eine einfache Rechnung.

Tabelle

Nummer des Versuches.	Art und Konzentration der zur Bereitung der Lösung angewandten Säure (unter Berücksichtigung der nachträglich erfolgten Verdünnung der Lösung).	Zum Versuche angewandtes Flüssigkeitsvolumen.	Die Bestimmung des Chromhalogenürs durch Zusatz von Platinmohr zur Lösung erfolgte	Das bei Zugabe von Platinmohr entwickelte Wasserstoffvolumen (korrig.) betrug	Die Menge Chromoxyd, welche bei der Bestimmung des im angewandten Flüssigkeitsvolumen gelöst vorhandenen Chroms erhalten wurde, belief sich auf	In dem Zeitpunkte, in welchem die Bestimmung des Chromhalogenürs vorgenommen wurde, waren mithin in der Lösung vorhanden	
						Chromhalogenür:	Chromhalogenid:
26 α.	1,80-n. HBr	ca. 35 ccm	sofort	78,1 ccm	1,0810 g	1,4784 g	2,1110 g
26 β.	1,80-n. HBr	ca. 35 ccm	nach 14 Tagen	73,3 ccm	1,0803 g	1,3875 g	2,2333 g
27 α.	0,75-n. HJ	ca. 25 ccm	sofort	10,5 ccm	0,2188 g	0,2867 g	0,8381 g
27 β.	0,75-n. HJ	ca. 30 ccm	nach 11¼ Tagen	12,0 ccm	0,2669 g	0,3276 g	1,0536 g
28 α.	2,00-n HF	ca. 80 ccm	sofort	18,8 ccm	1,6617 g	0,1514 g	2,2019 g
28 β.	2,00-n. HF	ca. 20 ccm	nach 9 Tagen	2,8 ccm	0,4064 g	0,0226 g	0,5561 g

C.

Das Molekularverhältnis zwischen den zur Zeit der Halogenürbestimmung in der Flüssigkeit vorhandenen Mengen von Chromhalogenür und Chromhalogenid berechnete sich zu	Auf einen Gewichtsteil in Lösung gegangenen, chemisch rein gedachten Chroms umgerechnet, betrugen die zur Zeit der Halogenürbestimmung in der Lösung enthaltenen Mengen von		Von der bei der Auflösung eines Gewichtsteiles reinen Chroms in der jeweils angewandten Halogenwasserstoffsäure theoretisch erfolgenden Gewichtsmenge des entsprechenden Halogenürs waren in Halogenid übergegangen			Von der nach der Bereitung der Lösung in dieser noch vorhandenen Gewichtsmenge des betreffenden Halogenürs waren in Halogenid übergegangen	
	Chromhalogenür (in Gewichtsteilen):	Chromhalogenid (in Gewichtsteilen):	während der Bereitung der Lösung (also z. T. auch durch direkte Sauerstoffaufnahme aus der Luft):	während der ganzen Dauer der Aufbewahrung:	durchschnittlich während 24 Stunden der Aufbewahrungsdauer:	während der ganzen Dauer der Aufbewahrung:	durchschnittlich während 24 Stdn. der Aufbewahrungsdauer:
1,00 : 1,04	1,9978	2,8521	—	—	—	—	—
1,00 : 1,17	1,8758	3,0193	2,0711 Gwt. = 50,91 %	0,1215 Gwt. = 2,99 %	0,0087 Gwt. = 0,21 %	6,08 %	0,43 %
1,00 : 2,07	1,9135	5,5944	—	—	—	—	—
1,00 : 2,27	1,7927	5,7654	3,9542 Gwt. = 67,39 %	0,1208 Gwt. = 2,06 %	0,0107 Gwt. = 0,18 %	6,31 %	0,56 %
1,00 : 12,01	0,1331	1,9353	—	—	—	—	—
1,00 : 20,36	0,0810	1,9985	1,5979 Gwt. = 92,31 %	0,0521 Gwt. = 3,01 %	0,0058 Gwt. = 0,34 %	39,14 %	4,47 %

unter anfänglicher Erhitzung ausgeführten Lösungsversuche 9′, 12′ und 17′ auch aufs deutlichste erkennen, daß dieser Umwandlungsprozeß ungleich weiter fortschritt, wenn die sich bildende saure Chromlösung bis zur Aufzehrung des Metalles mit letzterem und dann mit dessen säureunlöslichen Verunreinigungen in Berührung blieb, als wenn die Flüssigkeit von dem in lebhafter Auflösung begriffenen Chrom durch Filtration getrennt worden war. Die weitergehende Umsetzung im ersteren Falle dürfte einesteils auf den in meiner früheren Publikation [1]) bereits zur Sprache gebrachten, reaktionsbeschleunigenden Einfluß zurückzuführen sein, welchen der bei der Auflösung des Chroms schließlich in feiner Verteilung hinterbleibende, aus säureunlöslichen Verunreinigungen bestehende Rückstand auszuüben vermochte; zum anderen Teile aber war sie offenbar darin begründet, daß die Konzentrationsverhältnisse zwischen den reagierenden Komponenten des Systems

Chromhalogenür + Halogenwasserstoffsäure $\rightleftarrows$ Chromhalogenid + Wasserstoff [2])

---

[1]) A. a. O. S. 95–97.

[2]) Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß die durch die Gleichungen

$$2CrX_2 + 2HX = 2CrX_3 + H_2, \quad (X = Cl, Br, J)$$

veranschaulichten Reaktionen in sehr bemerkenswertem Grade umkehrbar sind. Denn einerseits geht aus der früheren und der vorliegenden Untersuchung übereinstimmend hervor, daß dem Chromchlorür, Chrombromür und Chromjodür in saurer Lösung die durch Katalysatoren sofort auslösbare Tendenz innewohnt, unter Wasserstoffentwicklung in das entsprechende Chromhalogenid überzugehen, und höchst wahrscheinlich würde sich auch trockenes Chrombromür und Chromjodür durch anhaltendes Erhitzen in einem Strome trockenen Bromwasserstoff- bezw. Jodwasserstoffgases ebenso gut in Chrombromid bezw. Chromjodid überführen lassen, wie ich dies früher für das Chromchlorür experimentell nachgewiesen habe. Andererseits kann man bekanntlich (vgl. Moberg, dies. Journ. [2] 29, 175; 43, 14; 44, 322; Péligot, Ann. Chim. Phys. [3] 12, 528; Loewel, Ann. Chim. Phys. 40, 42; Wöhler u. Bauck, Ann. Chem. 111, 383; Moissan, Compt. rend. 92, 1051; Ann. Chim. Phys. [5] 25, 409) das Chlorür, Bromür und Jodür des Chroms sowohl durch längeres Erhitzen der wasserfreien Halogenide in einem Strome luft- und feuchtigkeitsfreien Wasserstoffs, als auch durch Reduktion der saueren Chromhalogenidlösungen mit Zink erhalten. — Inwieweit das eben Gesagte auch für das noch wenig bekannte Chromfluorür gilt, muß allerdings mangels diesbezüglicher Untersuchungen dahingestellt bleiben.

durch das bei der ungehindert fortschreitenden Auflösung des Chroms immer neu entstehende Chromhalogenür fortwährende Änderungen erlitten.

Für die Richtigkeit letztgenannter Annahme sprach die Tatsache, daß sich in einer durch Einwirkung von heißer, überschüssiger Halogenwasserstoffsäure auf Chrom hergestellten und von dem in lebhafter Auflösung begriffenen Metall abfiltrierten Lösung durch eine nachträglich herbeigeführte, zweckentsprechende Konzentrationsänderung einer oder einiger der reagierenden Komponenten des Systems, also beispielsweise durch eine weitgehende Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration, eine beschleunigtere Zersetzung des Chromhalogenürs bewirken ließ.

Zur Ausführung eines diesbezüglichen Versuches (29) diente ein Teil der chrombromidhaltigen Chrombromürlösung, in welcher, — wie durch den gleichzeitig mit dem größeren Teile derselben Lösung in Angriff genommenen Versuch 26 ermittelt ward, — während eines 14tägigen Stehens bei Luftabschluß nur 6,08 % des in ihr vorhandenen Chrombromürs in Chrombromid übergingen. Die angewandte, ca. 32 ccm betragende Lösungsmenge (enthaltend neben 1,9320 g Chrombromid 1,3530 g Chrombromür und 1,9362 g freie Bromwasserstoffsäure) wurde unter völligem Luftabschluß in ein mit Wasserstoff gefülltes und mit einem Bürettenaufsatz versehenes Kölbchen übergeführt, welches mit einer Gasbürette verbunden war, und in diesem bei Zimmertemperatur mit 10,0 ccm 6,8-normaler Bromwasserstoffsäure versetzt. Es erfolgte eine zwar recht träge, aber anhaltende Wasserstoffentwicklung, die auch nach Ablauf von 14 Tagen, als der Versuch abgebrochen wurde, noch im Gange war und bis zu diesem Zeitpunkte den Betrag von 10,4 ccm (korrigiert) erreicht hatte.

Demnach waren während der 14tägigen Versuchsdauer 0,1969 g = 14,55 % des in der Lösung überhaupt vorhandenen Chrombromürs in Chrombromid übergegangen, also 8,47 % mehr als in der ebenso lange aufbewahrten, aber nicht mit Bromwasserstoffsäure versetzten Lösung.

Der Übersichtlichkeit wegen seien die wesentlichsten der bisher erhaltenen Ergebnisse kurz zusammengefaßt

Bei der Behandlung des Chroms mit den Halogenwasserstoffsäuren entstehen, — selbst in einer sauerstofffreien Atmosphäre, — niemals chromhalogenidfreie Lösungen von Chromhalogenür.[1])

Stets ist der Gehalt an Chromhalogenür in den unter Luftabschluß heiß bereiteten Auflösungen des Chroms relativ beträchtlicher, als in den bei Zimmertemperatur hergestellten. Die Erklärung für diese Erscheinung ist vermutlich darin zu suchen, daß bei erhöhter Temperatur die Auflösungsgeschwindigkeit größer ist als die Geschwindigkeit, mit welcher das Halogenür im Sinne der Gleichung $2CrX_2 + 2HX = 2CrX_3 + H_2$ in das Halogenid übergeht; möglicherweise wird die Geschwindigkeit, mit welcher die letztgenannte Reaktion verläuft, anfänglich sogar eine gewisse Verzögerung erleiden, da der bei der Auflösung in der Wärme sich stürmisch entwickelnde Wasserstoff in statu nascendi die umgekehrte Reaktion $2CrX_3 + H_2 = 2CrX_2 + 2HX$ auszulösen bestrebt ist.

Bei der vollkommenen Auflösung des Chroms in der Wärme und bei Luftabschluß schreitet die freiwillig erfolgende teilweise Zersetzung des zunächst entstehenden Chromhalogenürs bei Anwendung von Fluorwasserstoffsäure weiter fort, als bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure, und erreicht letzterenfalls in der Regel relativ größere Beträge, als wenn Jodwasserstoffsäure als Lösungsmittel dient.

In den durch Einwirkung überschüssiger erwärmter Halogenwasserstoffsäuren auf Chrom bereiteten chromhalogenidhaltigen Lösungen von Chromhalogenür zeigt das letztere bei Luftabschluß verhältnismäßig große Beständigkeit, sofern die Flüssigkeiten rechtzeitig von dem in lebhaftester Auflösung begriffenen Metall abfiltriert und dadurch dem die Zersetzung beschleunigenden Einflusse des säureunlöslichen Rückstandes und der unausgesetzten Konzentrationsänderungen entzogen werden, welche durch die fortschreitende Auflösung bedingt sind.

Um nun ein Bild von dem Verlaufe des bei der Einwirkung überschüssiger Halogenwasserstoffsäure auf metallisches

[1]) Auf die Unmöglichkeit, durch Auflösen von Chrom in Chlorwasserstoffsäure reine Chromchlorürlösungen zu erhalten, hat neuerdings auch J. Koppel (Z. f. anorg. Chem. 45, 359 [1905]) hingewiesen.

Chrom sich abspielenden Gesamtvorganges zu erhalten, welcher sich den bisherigen Ausführungen zufolge aus zwei Einzelvorgängen, — der Auflösung des Chroms zu Chromhalogenür (in der Folge als „eigentlicher Lösungsprozeß" bezeichnet) und der nebenher stattfindenden partiellen Umwandlung dieses Halogenürs in das entsprechende Halogenid (in der Folge kurzweg „Prozeß der Halogenürzersetzung" genannt), — zusammensetzt, schien es schließlich noch wünschenswert, durch besondere Versuchsreihen den

Betrag der Umwandlung des Chromhalogenürs in das Chromhalogenid während des Auflösungsprozesses,

und zwar innerhalb gemessener, auf einander folgender Zeitabschnitte, zu ermitteln.

Diese Untersuchung erstreckte sich auch auf die Auflösung des Chroms in Chlorwasserstoffsäure, konnte aber auf die bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chrom erfolgende Reaktion nicht ausgedehnt werden, da die während des Auflösungsprozesses stattfindende Zersetzung des Chromfluorürs zu rasch vor sich ging, um sich mit Genauigkeit messend verfolgen zu lassen.

Da die nachstehend geschilderte Ausführung derartiger Untersuchungen recht zeitraubend war, wurde nur ein spezieller Fall herausgegriffen: das Studium des Reaktionsverlaufes bei der Behandlung von Chrom mit stark überschüssiger, 2,5-normaler Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur.

In einem mit luftfreiem Wasserstoff gefüllten Kolben, welcher während des Versuches durch Einstellen in ein geräumiges Gefäß mit Wasser möglichst konstant auf Zimmertemperatur erhalten wurde, brachte man eine größere Menge des Chroms[1]) mit einer das zur völligen Auflösung theoretisch erforderliche Volumen reichlich übersteigenden Quantität (200—250 ccm) der jeweils angewandten Halogenwasserstoffsäure zusammen. Sobald die Reaktion im Gange war, wurden der sich bildenden, behufs

[1]) Das Chrom gelangte hierbei in Form etwa erbsengroßer Stücke zur Anwendung.

Tabelle D.

	Nummer der Probenahme.	Verflossene Zeit seit der letzten Probenahme in Minuten.	In 10 ccm der Lösung waren zur Zeit der Probenahme vorhanden			Auf 10 ccm der Lösung bezogen, betrug die vom Beginn der Versuchsreihe bis zur Zeit der Probenahme in Chromhalogenid umgewandelte Menge des Chromhalogenürs in g:	Zur Zeit der Probenahme betrug die in g-Mol. pro Liter ausgedrückte Konzentration der Lösung an		
			Chromhalogenür in g:	Chromhalogenid in g:	gelöstes Chrom in g:		Chromhalogenür:	Chromhalogenid:	gelöstem Chrom:
Versuchsreihe 30. Chrom und Chlorwasserstoffsäure. $t = 18{,}5°$	1.	30 (seit Beg. d. Auflösung)	0,0247	0,0443	0,0251	0,0345	0,0201	0,0280	0,0481
	2.	15	0,0409	0,1016	0,0507	0,0788	0,0333	0,0641	0,0974
	3.	15	0,0551	0,1882	0,0852	0,1460	0,0448	0,1187	0,1636
	4.	13	0,0579	0,2613	0,1104	0,2027	0,0471	0,1649	0,2119
	5.	15	0,0598	0,3182	0,1300	0,2471	0,0486	0,2008	0,2493
	6.	19	0,0579	0,3861	0,1515	0,2997	0,0471	0,2436	0,2907
	7.	14	0,0541	0,4352	0,1660	0,3377	0,0440	0,2746	0,3186
	8.	14	0,0521	0,4773	0,1791	0,3707	0,0423	0,3012	0,3435
	9.	15	0,0445	0,5204	0,1900	0,4040	0,0362	0,3284	0,3646
	10.	15	0,0426	0,5533	0,1999	0,4293	0,0346	0,3491	0,3836
	11.	24	0,0388	0,6008	0,2140	0,4663	0,0316	0,3791	0,4107
	12.	51	0,0196	0,6969	0,2374	0,5408	0,0160	0,4397	0,4556
	13.	300	0,0088	0,8096	0,2679	0,6286	0,0031	0,5108	0,5139
	1.	60 (seit Beginn d. Auflösung)	0,0213	0,0490	0,0140	0,0357	0,0100	0,0168	0,0268

	13.	300	0,0088	0,8096	0,2679	0,6286	0,0031	0,5108	0,5139

Versuchsreihe 31. Chrom und Bromwasserstoffsäure. $t = 17°$

1.	30 (seit Beginn d. Auflösung)	0,0213	0,0490	0,0140	0,0357	0,0100	0,0168	0,0268
2.	15	0,0370	0,0572	0,0193	0,0415	0,0175	0,0196	0,0370
3.	15	0,0509	0,0695	0,0249	0,0504	0,0240	0,0238	0,0478
4.	15	0,0621	0,0887	0,0311	0,0644	0,0293	0,0304	0,0596
5.	15	0,0842	0,0988	0,0383	0,0716	0,0397	0,0338	0,0736
6.	15	0,1029	0,1145	0,0457	0,0830	0,0485	0,0392	0,0878
7.	32	0,1472	0,1755	0,0675	0,1274	0,0694	0,0601	0,1295
8.	13	0,1692	0,2159	0,0801	0,1567	0,0798	0,0739	0,1537
9.	15	0,1974	0,2652	0,0959	0,1928	0,0931	0,0908	0,1839
10.	12	0,2230	0,3086	0,1099	0,2241	0,1052	0,1057	0,2109
11.	15	0,2489	0,3800	0,1290	0,2759	0,1174	0,1301	0,2475
12.	89	0,3560	0,9560	0,2581	0,6940	0,1679	0,3274	0,4952
13.	18	0,3931	1,0576	0,2854	0,7680	0,1854	0,3622	0,5476

Versuchsreihe 32. Chrom und Jodwasserstoffsäure. $t = 16°$

1.	55 (seit Beginn d. Auflösung)	0,0081	0,0652	0,0092	0,0459	0,0027	0,0151	0,0177
2.	40	0,0554	0,1189	0,0238	0,0843	0,0181	0,0275	0,0456
3.	40	0,1135	0,1583	0,0384	0,1018	0,0371	0,0366	0,0737
4.	25	0,1449	0,1719	0,0454	0,1215	0,0474	0,0397	0,0871
5.	15	0,1543	0,1756	0,0475	0,1244	0,0504	0,0406	0,0910
6.	15	0,1647	0,1847	0,0503	0,1304	0,0539	0,0427	0,0966
7.	15	0,1734	0,1901	0,0525	0,1347	0,0567	0,0439	0,1006
8.	35	0,1863	0,2026	0,0561	0,1429	0,0609	0,0468	0,1077
9.	25	0,1933	0,2086	0,0581	0,1476	0,0632	0,0482	0,1114
10.	60	0,2075	0,2249	0,0624	0,1586	0,0678	0,0520	0,1198
11.	160	0,1946	0,3124	0,0708	0,2208	0,0636	0,0722	0,1358

gründlicher Durchmischung beständig in Bewegung erhaltenen Chromlösung in bestimmten Intervallen (meist aller Viertelstunden) abgemessene, gleiche Raumteile (je 10 ccm) entnommen, in welchen dann die in ihnen enthaltenen Mengen von Chromhalogenür und Chromhalogenid in der früher beschriebenen Weise[1]) ermittelt wurden. Es bedarf wohl kaum der Hervorhebung, daß durch eine zweckentsprechende Apparatur, deren nähere Beschreibung hier zu weit führen würde, dafür gesorgt war, sowohl die Entnahme der zur Untersuchung angewandten Flüssigkeitsmengen, als auch die unmittelbar nach jeder Probenahme erfolgende Bestimmung des Halogenürs bei vollständigem Luftabschluß bewirken zu können.

Die zahlenmäßigen Resultate dieser Versuchsreihen 30, 31 und 32, welche stets geraume Zeit vor der Aufzehrung des Metalls und vor der Absättigung der freien Säure[2]) abgebrochen wurden, sind in der Tabelle D (S. 412/13) niedergelegt.

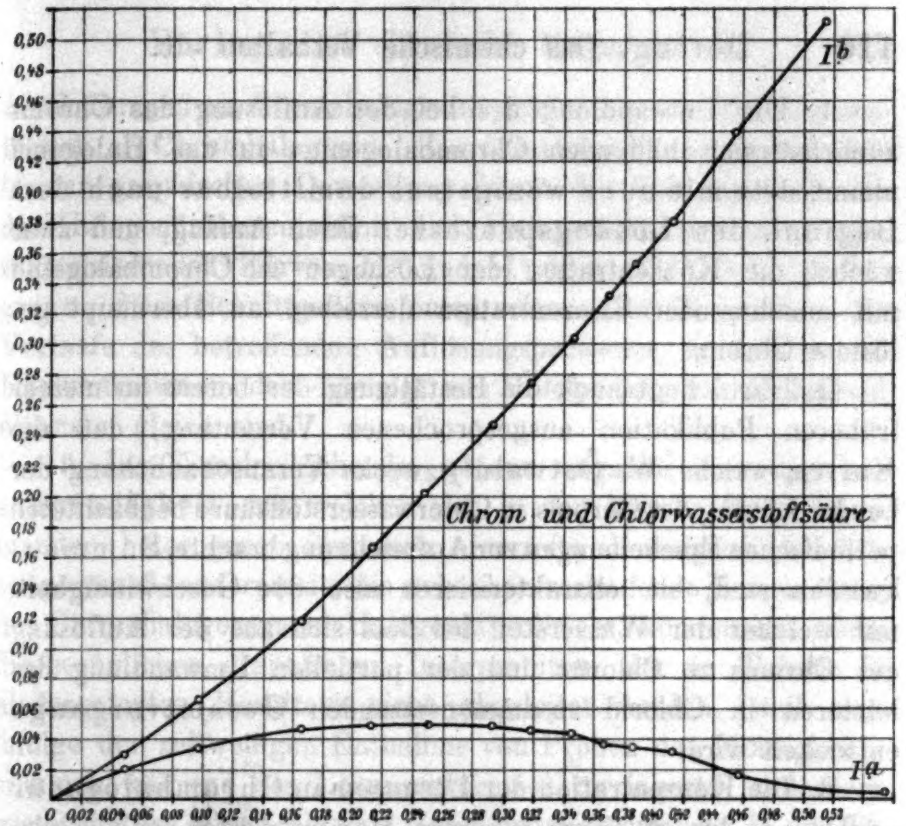
Recht übersichtlich und anschaulich wurden die Ergebnisse dieser Versuchsreihen durch eine graphische Interpretation der vorstehenden Zahlenwerte. Zu diesem Zwecke wurden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die bei Entnahme der einzelnen Proben jeweils herrschenden Konzentrationen der Lösung an überhaupt aufgelöstem Chrom als Abszissen und die entsprechenden Konzentrationen der Lösung an Chromhalogenür (*a*) und Chromhalogenid (*b*) als Ordinaten aufgetragen. Durch sinngemäße Verbindung der hierbei gewonnenen Punkte wurden die nebenstehend reproduzierten Kurven I^{ab}, II^{ab} und III^{ab} erhalten.

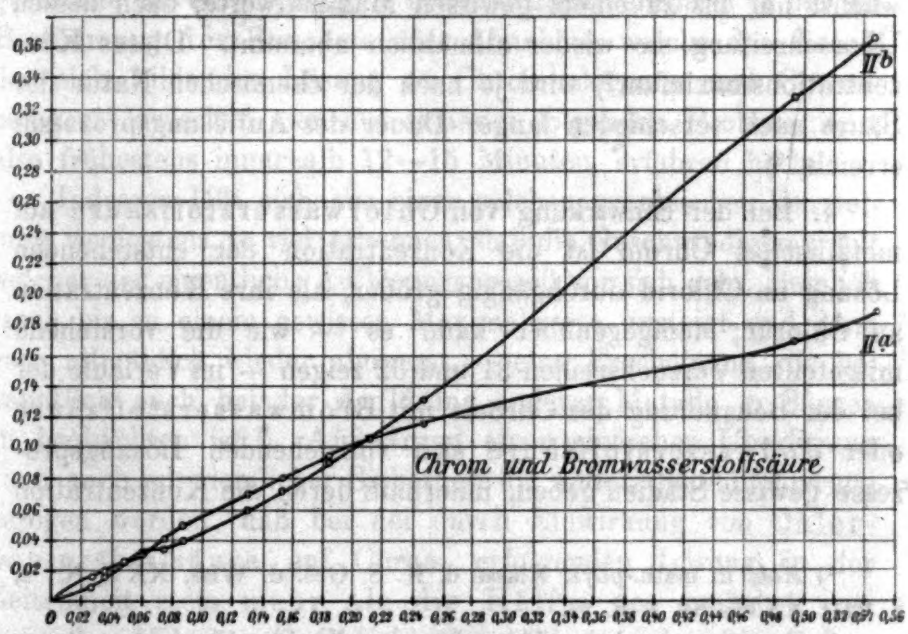
Diese geben ein Bild von der Beeinflussung, welcher der sich neben dem eigentlichen Auflösungsprozeß abspielende Vorgang der Halogenürzersetzung seitens der Konzentration der entstehenden Lösung an überhaupt gelöstem Chrom unterworfen ist. Aus ihnen läßt sich durch Einzelbetrachtung und Vergleich folgendes herauslesen:

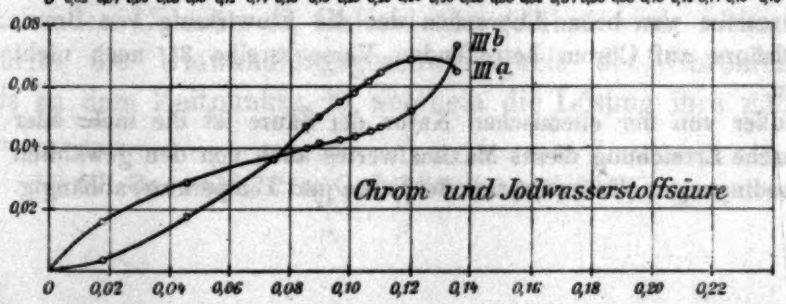
---

[1]) Seite 400, Anm. 1 und Seite 405, Anm. 1.

[2]) Zur Zeit der letzten Probenahme enthielten die verbliebenen halogenwasserstoffsauren Chromlösungen noch über 20 % der ursprünglich angewandten Säuremenge in freiem Zustande.


I b
I a
Chrom und Chlorwasserstoffsäure


II b
II a
Chrom und Bromwasserstoffsäure


III b
III a
Chrom und Jodwasserstoffsäure

1. Die Umwandlung des bei der Auflösung des Chroms zunächst sich bildenden Chromhalogenürs in das Halogenid nimmt stets mit oder wenigstens unmittelbar nach dem Beginne des Lösungsprozesses ihren Anfang, und zwar wächst die Konzentration der Lösungen an Chromhalogenid mit zunehmender Konzentration derselben an überhaupt gelöstem Chrom.

2. Darin liegt auch die Bestätigung der bereits in meiner früheren Publikation ausgesprochenen Vermutung, daß die Kurven, welche W. Ostwald[1]) zwecks Veranschaulichung der bei der Lösung des Chroms in Chlorwasserstoffsäure beobachteten periodischen Erscheinungen zur Aufzeichnung brachte, Summenkurven sind; sie charakterisieren also die Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff bei dem sich aus der Auflösung des Chroms zu Chlorür und der partiellen Umwandlung des letzteren in Chlorid zusammensetzenden Gesamtvorgange entwickelt wird.

3. Die Konzentration der Lösungen an Chromhalogenür wächst nur bis zu einem gewissen Maximalwerte, nach dessen Überschreitung sie wieder allmählich abnimmt. Dieses Konzentrationsmaximum[2]) wird je nach der chemischen Natur der Säure nach verschieden langer Dauer des Auflösungsprozesses erreicht.[3])

4. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf metallisches Chrom ist die Konzentration der entstehenden Lösung an Chlorid durchgängig größer, als ihre Konzentration an Chlorür; demgegenüber kann es — wie die vorstehend mitgeteilten Versuchsreihen 31 und 32 zeigen — im Verlaufe der bei der Behandlung des Chroms mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure sich vollziehenden Lösungsprozesse gewisse Stadien geben, innerhalb deren die Konzentration

---

[1]) Abh. d. math.-phys. Klasse d. K. S. Ges. d. Wiss. XXV, Nr. 4, S. 221; XXVI, Nr. 2, S. 27.

[2]) Dasselbe war beim Abbrechen der die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chrom betreffenden Versuchsreihe 31 noch nicht eingetreten.

[3]) Außer von der chemischen Natur der Säure ist die mehr oder minder rasche Erreichung dieses Maximalwertes auch von den gewählten Versuchsbedingungen (Konzentration der Säure und Temperatur) abhängig.

der Lösungen an Chromhalogenür größer ist, als ihre Konzentration an Chromhalogenid. Ein derartiges Stadium wird dann in der graphischen Darstellung durch die Schnittpunkte der die Halogenürkonzentration und Halogenidkonzentration charakterisierenden Kurven II^a und II^b bezw. III^a und III^b begrenzt; diese Schnittpunkte entsprechen den Zeitpunkten im Verlaufe des betreffenden Auflösungsprozesses, in welchen die Konzentrationen der Lösung an Halogenür und Halogenid einander gleich sind.

5. Ins Einzelne gehende, genaue Angaben über die Geschwindigkeit, mit welcher sich in den hier in Frage kommenden heterogenen Systemen einerseits der eigentliche Lösungsprozeß, andererseits die nebenher verlaufende Umwandlung des Chromhalogenürs in Halogenid vollzieht, können aus einer diesbezüglichen graphischen Interpretation der in Tabelle D niedergelegten Resultate nicht abgeleitet werden, weil sich infolge der zeitweiligen Entnahme von Proben das Flüssigkeitsvolumen während des Lösungsprozesses verringerte; außerdem gestattete das eingeschlagene Untersuchungsverfahren ja nur die Bestimmung der Zunahme oder Abnahme, welche der Gehalt der sich bildenden Lösung an Chromhalogenür und Chromhalogenid zwischen zwei auf einander folgenden Probenahmen, also frühestens innerhalb 12—15 Minuten, erfahren hatte.

Indessen läßt sich aus einer solchen graphischen Darstellung wenigstens so viel erkennen, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der eigentliche Auflösungsprozeß vor sich geht, ziemlich rasch bis zu einem gewissen Maximalwerte ansteigt und dann ganz allmählich wieder abnimmt, — eine Erscheinung, die bekanntlich auch bei der Auflösung anderer Metalle in Säuren zu beobachten ist.[1]) Auf Grund einer einfachen Überlegung kann auch mit ziemlicher Sicherheit die weitere Schlußfolgerung gezogen werden, daß bei der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chrom erfolgenden Lösung in der Zeiteinheit stets mehr als die Hälfte des zunächst entstehenden Chlorürs in Chlorid übergeführt wird; insbesondere dürfte die Umwandlungsgeschwindigkeit des Chromchlorürs bis zu dem Zeitpunkte, in welchem die Lösung ihre maximale

[1]) W. Ostwald, a. a. O. I. Mitteilung, S. 284.

Konzentration an diesem Salze erreicht, geringer, nach Überschreitung dieses Zeitpunktes aber größer sein, als die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Chromchlorür bei dem Auflösungsprozesse bildet.

Soweit dies aus zwei Versuchen[1]) zu schließen erlaubt ist, bei welchen Chrom und stark überschüssige, 2,5-normale Chlorwasserstoffsäure in demselben Mengenverhältnis wie bei der Versuchsreihe 30 bei Zimmertemperatur zusammengebracht wurde, zeigt die Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff bei dem aus der Auflösung des zur vorliegenden Untersuchung angewandten Chroms I zu Chromchlorür und der teilweisen Umwandlung dieses Chlorürs in Chlorid bestehenden Gesamtvorgange entwickelt wird, keine derartigen periodischen Erscheinungen, wie sie W. Ostwald beobachtete.

Ob nun letztere auf die durch den eigentlichen Auflösungsprozeß bedingte Wasserstoffentwicklung zurückzuführen sind, oder aber, wie ich vermute, von der beim partiellen Übergang des Chromchlorürs in das Chlorid im Sinne der Gleichung:

$$2\,CrCl_2 + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,CrCl_3 + H_2$$

erfolgenden Wasserstoffentwicklung[2]) ausgehen, oder ob sie endlich gar mit beiden Prozessen im Zusammenhange stehen,

---

[1]) Da mir der von W. Ostwald angegebene, selbstregistrierende Chemograph leider nicht zur Verfügung stand, mußte ich mich zum Zwecke der Geschwindigkeitsbestimmungen mit Blasenzählen oder mit fortgesetzten Ablesungen an einer Gasbürette behelfen, die mit dem Entwicklungsgefäß verbunden war. Die Bestimmungen wurden während der ersten Stunde der Gasentwicklung aller Viertelminuten, während der darauffolgenden Stunde aller halben Minuten ausgeführt.

[2]) Der Geschwindigkeitsverlauf dieser Reaktion wird unter anderem auch durch die Geschwindigkeit der durch den eigentlichen Auflösungsprozeß bedingten Wasserstoffentwicklung wesentlich beeinflußt; letztere pflegt aber bei Verwendung von sog. „schwingendem" Chrom infolge seiner in der Regel geringeren Reinheit lebhafter zu sein, als bei der Auflösung sehr reiner Chromproben, die — neueren Untersuchungen zufolge — keine periodischen Erscheinungen bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure zeigen. — Übrigens sprach schon Brauer (Z. physik. Ch. 38 [1901], 469) die Vermutung aus, daß die bei der Auflösung des Chroms in Chlorwasserstoffsäure in seinem elektrischen Verhalten zu Tage tretenden periodischen Erscheinungen, die ja mit den regelmäßigen Änderungen der Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung zusammenfallen, zu dem Mengenverhältnis der in der entstehenden Lösung befind-

bleibt immer noch eine offene Frage. Ihre Beantwortung, von welcher sich auch Hinweise auf die tiefere Ursache dieser merkwürdigen periodischen Erscheinungen erhoffen lassen, ist gegeben, wenn es gelingt, den Verlauf der Geschwindigkeit, mit welcher sich jede einzelne oder wenigstens eine der beiden sich neben einander abspielenden Reaktionen bei Anwendung von sog. „schwingendem" und von „nichtschwingendem" Chrom vollzieht, für sich messend zu verfolgen oder zur Aufzeichnung zu bringen.

Freiberg, Februar 1906.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über die Aufspaltung des Imidazol- und Oxazolringes;

von

Otto Fischer.

Seit mehr als 20 Jahren habe ich mich mit Studien über Substanzen, die den Imidazolring enthalten, beschäftigt. Es kam mir vor allem darauf an, die sehr verschiedene Beständigkeit in den einzelnen Kombinationen dieses Ringsystems aufzuklären. Während es z. B. seit langer Zeit bekannt war, daß sich die Glyoxaline äußerst leicht, meist unter Abspaltung der Stickstoffgruppen, aufspalten lassen — ich nenne hier nur das gegen Oxydationsmittel recht beständige Triphenylimidazol (Lophin), das schon durch kalte alkoholische Kalilauge rasch in Benzoësäure und Ammoniak zerfällt — setzen die Benzimidazole manchen sehr heftigen Eingriffen äußersten Widerstand entgegen. Besonders zeigt sich dies bei Reduktions-

---

lichen Chromoionen zu den Chromiionen in Beziehung gesetzt werden könnten; allerdings hatten Brauers Bemühungen, das Bestehen einer solchen Beziehung experimentell zu beweisen, nicht den gewünschten Erfolg.

Note: See J. Am. Chem. Soc., 71, 1082 (1949) for revised formulation.

versuchen; so konnte ich bereits vor 17 Jahren[1]) nachweisen, daß die einfachen Benzimidazole gegen Jodwasserstoff selbst bei Temperaturen von 230° beständig sind, während andererseits das Amarin[2]) (Triphenylhydroimidazol), wie durch Versuche, die von Zaunschirm und G. Grossmann auf meine Veranlassung unternommen wurden, schon durch Natriumamalgam leicht aufspaltbar ist, und zwar ohne Nebenbildung erheblicher Mengen von Ammoniak. Es wurde dabei vielmehr eine Benzylidenverbindung des Diaminostilbens gewonnen.

Diese merkwürdige Reaktion, auf die ich später, gestützt durch in letzterer Zeit gemachte neue Untersuchungen, zurückkommen werde, wurde 10 Jahre darauf von F. R. Japp und J. Moir[3]) bestätigt, wobei diese Forscher fanden, daß auch das Isoamarin sich ähnlich verhalte. Sie fanden ferner, daß Amarin durch Methylieren und Benzylieren sich aufspalten läßt, indem die von Claus und Elbs beschriebenen Produkte, Dimethylamarin und Dibenzylamarin als Dimethyl- bezw. Dibenzylbenzoylstilbendiamin erkannt wurden. Für die Aufspaltung des Imidazolringes durch Benzoylchlorid in alkalischer Lösung sind ferner die schönen Arbeiten von E. Bamberger und Berlé[4]) anzuführen (1892). Seit 1899 habe ich mich wieder intensiver mit den Imidazolen, besonders den Benz- und Naphtimidazolen und deren Aufspaltung beschäftigt.[5]) Ich fand eine neue allgemeiner anwendbare Methode zur Aufspaltung der N,N'-dialkylierten Benzimidazole durch kochende wäßrige oder alkoholische Natron- bezw. Kalilauge.

Als Frucht dieser Versuche wurden die bis dahin meist unbekannten sym. Dialkyl-o-phenylendiamine gewonnen und studiert. Es fand sich, daß die durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf die Benz- und Naphtimidazole gewonnenen Ammoniumhalogenide durch warme konzentrierte Laugen zunächst die Carbinolumlagerung in Pseudobasen zeigten und

---

[1]) Ber. 22, 645 (1889).

[2]) Ber. 22, 2298 (1889); Ann. Chem. 245, 285.

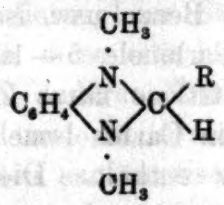
[3]) Proceedings Chem. Soc. 15, 211 u. 227; 16, 15; J. Chem. Soc. 77, 608—45 (1900).

[4]) Ann. Chem. 273, 343.

[5]) Ber. 32, 1312 (1899); 34, 930 u. 4202 (1901); 35, 1258 (1902); 36, 3967 (1903); 37, 552 (1904); 38, 320 (1905).

daß erst die letzteren beim weiteren Eingriff des Alkalis in Säuren und substituierte Diamine zerfallen. Indem ich auf die angegebene Literatur verweise, führe ich noch an, daß es bisher nicht gelungen war, solche N-alkylierte Benzimidazole nach dem obigen Prinzip mit kochender wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unter gewöhnlichem Druck zu spalten, die gleichzeitig ein Alkyl am μ-Kohlenstoff und im Benzolkern oder 2 Alkyle im Benzolkern bei unsubstituiertem μ-Wasserstoff enthalten. So war z. B. weder μ-Methyl-N, N'-dimethyltolylimidazolol (3,4) noch das aus 4,5-Diaminoxylol und Ameisensäure[1]) gewonnene Dimethylbenzimidazol, sowie das Naphtimidazol[2]) durch zweifaches Methylieren und Behandeln mit kochender wäßriger oder alkoholischer Kalilauge hydrolysierbar. Beim stundenlangen Kochen blieb die Carbinolbase unzersetzt oder oxydierte sich zum Ketoprodukt (s. a. a. O.). Es wurde nun neuerdings gefunden, daß hier doch die Aufspaltung zuweilen gelingt, wenn man die entsprechenden Ammoniumhalogenide, bezw. die Carbinolbasen einige Stunden lang unter Druck mit alkoholischer Kalilauge auf 150° erhitzt (s. exper. Teil).

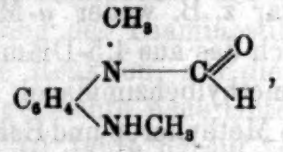
Ich habe dann ferner[3]) auf die Spannungsverhältnisse im Imidazolring aufmerksam gemacht, namentlich darauf hingewiesen, daß die aus Aldehyden und sym. disubstituierten o-Diaminen erhältlichen Benzimidazole vom Typus



sich alle leicht durch Säuren und auch Alkalien in die Komponenten spalten lassen, im Gegensatz zu denjenigen entsprechenden Carbinolen, worin R = Methyl, Phenyl usw. ist. Es lag nun nahe, solche schwer spaltbare Carbinole, wie die oben angeführten, zunächst zu reduzieren. Dies gelingt in der Tat leicht, und so konnten verschiedene dieser Carbinole auch auf diesem neuen Wege gespalten werden. Man hat

[1]) Ber. 34, 4205 (1901).
[2]) Ber. 25, 2714; 34, 932 (1901).
[3]) Ber. 34, 4203.

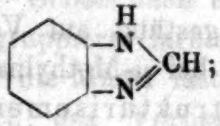
somit nun schon recht viele gangbare Wege, die Benzimidazole usw. aufzuspalten. Was nun den Mechanismus der Hydrolyse der N-N-dialkylierten Ammoniumhalogenide durch Alkalien anbetrifft, so habe ich angenommen, daß die, in erster Phase entstehenden Sauerstoffbasen als Carbinole zu betrachten sind, die durch Umwandlung der unbeständigen Ammoniumhydroxyde sich bilden und nicht etwa als die isomeren Säureamide vom Typus

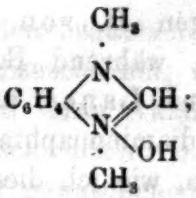


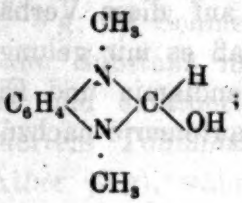
was ja auch denkbar wäre.

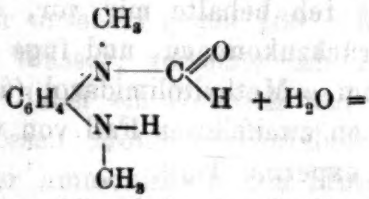
Für die Carbinolnatur spricht erstens die Flüchtigkeit der einfacheren Carbinole mit Wasserdampf, dann aber besonders die leichte Rückverwandlung der Carbinole in die Ammoniumsalze durch Säuren. Wie ich wiederholt nachgewiesen habe, lassen sich die Carbinolsalze nicht isolieren, obschon sie, wie man leicht beweisen kann, in der Lösung enthalten sind. Wenn man z. B. μ-Methyl-N,N'-dimethyltolimidazolol oder das N,N'-dimethylnaphtimidazolol mit kalter verdünnter Salzsäure in Lösung bringt und sofort Ammoniak zusetzt, so scheiden sich die Carbinole wieder ab und lassen sich durch Ausschütteln mit Äther, Benzol usw. isolieren, läßt man aber die saure Lösung der Carbinole 5—10 Minuten lang in der Kälte stehen oder erhitzt sie kurze Zeit auf 40°—50°, so fällt jetzt Ammoniak kein Carbinol mehr aus, da die Lösung nun das Ammoniumsalz enthält. Diese Umwandlung geht auch mit schwachen Säuren rasch von statten; so waren die Pikrate obiger Carbinole nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol identisch mit den Pikraten, die man aus den entsprechenden Ammoniumjodiden und pikrinsaurem Natron in der Wärme erhielt.

Jedoch ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Carbinole durch Alkalien nicht direkt in Säure und o-Diamine zerfallen, sondern daß noch eine Zwischenstufe existiert, die allerdings manchmal schwer zu fassen ist. Es dürften folgende Übergänge stattfinden, wenn wir das Benzimidazol als einfachsten Typus betrachten:

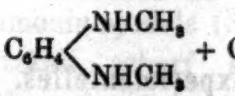
1.  ;

2.  ;

3.  ;

4. 

(Formyldimethyl-o-phenylendiamin)

5. 

Für diesen Verlauf der Reaktion spricht zunächst die Erfahrung von Japp und Moir beim Dimethylamarin, dann die von Römer und mir gemachte Beobachtung beim Naphtoxazol (s. die spätere Abhandlung), endlich die Beobachtung, daß, wie es scheint, alle diese Carbinole in saurer Lösung mit salpetrigsauren Salzen zusammengebracht, Nitrosamine bilden. Diese Substanzen sind nicht mehr basisch, gehen aber durch Säuren (z. B. alkoholische Salzsäure) leicht wieder unter Verlust von salpetriger Säure in die Ammoniumsalze zurück. Eine Isolierung der Säureamide gelingt dabei nur schwer, da offenbar diese sehr leicht wieder in das Carbinol zurückgehen. Mit anderen Mitteln, wie Benzoylchlorid in alkalischer Lösung usw. die eventuell vorhandene Imidgruppe in den Carbinolen nachzuweisen, gelang nicht, so daß man zu der Ansicht kommen muß, daß die salpetrige Säure die Ursache der Umlagerung des Carbinols in Säureamide ist, die dann in Nitrosamine verwandelt werden.

Endlich sei noch ein schon mehrfach erörterter Punkt hier erwähnt, nämlich die Frage nach der Tautomerie bei den Imidazolen bezüglich der Lagerung der Bindung —N=C—.

Mit Rücksicht auf die Verhältnisse beim μ-Methyltolimidazol-(3,4)[1]) habe ich mich in den späteren Abhandlungen für das Prinzip der virtuellen Tautomerie im Sinne der An-

[1]) Ber. 34, 4202 (1901).

schauungen H. von Pechmanns bei den Amidinen entschieden, während R. Meldola, gestützt auf Versuche mit Eyre und Lane[1]) annimmt, daß bei μ-Methylnaphtimidazol (Äthenyldiaminonaphtalin) zwei strukturisomere Formen existieren, wie ich dies auch früher angenommen habe.

Ich behalte mir vor, demnächst auf diese Verhältnisse zurückzukommen, und füge nur bei, daß es mir gelungen ist, beim μ-Methyltolimidazol (aus m-Tolylendiamin und Eisessig) einen zweifellosen Fall von virtueller Tautomerie nachzuweisen (s. experim. Teil).

Experimentelles.

I. Allgemeines über die Benzimidazole, Benzoxazole und deren Aufspaltung;

von

Otto Fischer und **Fritz Römer.**

Von Interesse war zunächst die Beständigkeit der Benzimidazole gegen Reduktionsmittel (s. Einleitung). Es wurde nun gefunden, daß auch die N-monoalkylierten Benzimidazole gegen Reduktionsmittel sehr beständig sind. So zeigte sich, daß sowohl Monomethyl- wie Äthylbenzimidazol durch Natrium in alkoholisch-wäßriger Lösung bei stundenlanger Digestion unverändert blieben. Dasselbe war auch beim N-Phenylbenzimidazol (Schmelzp. 97°) der Fall; auch dieses blieb dabei unverändert, selbst bei der äußerst energischen Einwirkung mit Amylalkohohol und Natrium (nach E. Bamberger) trat keine Reduktion ein.

Methylierung des μ-Methyltolimidazols (aus 1,3,4-Toluylendiamin und Eisessig) Schmelzp. 203°. (Hobrecker 197°.)

5 g Base, 7 g Jodmethyl und 8 ccm Methylalkohol wurden verschlossen einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich

---

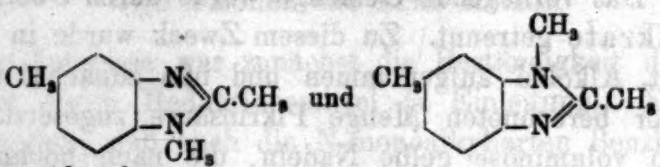
[1]) Journ. chem. Soc. **83**, 1185 (1903); Proc. chem. Soc. **20**, 214 und **21**, 24.

überlassen. Schon nach etwa 12 Stunden begannen sich konzentrisch gruppierte farblose Nadeln abzuscheiden; nach zwei Tagen war die Masse fast ganz erstarrt. Man erkannte schon oberflächlich das Vorhandensein verschiedener Substanzen. Die Menge der abgesaugten, mit Äther gewaschenen Kristalle betrug 8 g; ihr Schmelzpunkt war unscharf gegen 180°. Man löste die Substanz in warmem Wasser, versetzte mit Ammoniak und entätherte; es ging dabei ein Gemisch von unverändertem Tolimidazol und dessen Monomethylprodukt in den Äther (2 g), während aus der ammoniakalischen Mutterlauge konzentriertes Alkali 4 g des bekannten μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolammoniumjodids (Schmelzp. 221°) ausfällte. Der mit festem Ätzkali scharf getrocknete Ätherauszug schied um das Kali herum ein kristallinisches Pulver in geringer Menge ab, das aus dem Kalisalz des unveränderten Tolimidazols bestand. Der hiervon getrennte Äther hinterließ ca. 2 g einer Kristallmasse, die unscharf von 108°—130° schmolz. Das vorliegende Gemenge wurde durch Überführung in die Pikrate getrennt. Zu diesem Zweck wurde in heißem 40 prozent. Alkohol aufgenommen und nun zunächst nur die Hälfte der berechneten Menge Pikrinsäure zugesetzt. Man erhielt so voluminöse gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in flachen gelben Prismen oder blätterigen Kristallen vom Schmelzp. 259° bis 260° gewonnen wurden. Die Mutterlauge hiervon wurde nun durch weiteren Zusatz von Pikrinsäure vollständig gefällt und die Abscheidung mit heißem verdünnten Alkohol aufgenommen. Es schieden sich zunächst noch etwas gelbe Kristalle vom Schmelzp. 259° ab, dann eine reichliche Kristallisation von gelben Nadeln, die bedeutend leichter löslich waren und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in kurzen gelben, wohlausgebildeten Prismen erhalten wurden, die bei 233° schmolzen. Beide Pikrate haben dieselbe Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N_5O_7$.

1. 0,1542 g Substanz vom Schmelzp. 259° gaben 0,2778 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
2. 0,162 g Substanz (vom Schmelzp. 233°) gaben 0,2913 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
3. 0,1550 g Substanz (bei 259° schmelzend) gaben 24,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

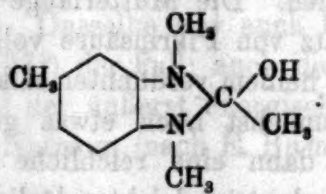
	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_5O_7$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	49,2	49,1	49,0	— %
H	3,8	4,2	4,1	— „
N	18,0	—	—	17,9 „.

Die Substanzen sind also Pikrate der beiden Isomeren μ-Methyl-N-monomethyltolimidazole und stimmen in den Eigenschaften durchaus mit den früher beschriebenen auf direktem Wege aus den beiden Monomethyltoluylendiaminen und Eisessig gewonnenen Verbindungen überein.[1]) Dies ergab sich auch noch daraus, daß durch Zerlegung des bei 259° bis 260° schmelzenden Pikrats mit Kalilauge und Reinigung des Produkts ein μ-Methyl-N-monomethyltolimidazol vom Schmelzp. 142°, aus dem isomeren Pikrat ein solches vom Schmelzp. 122° — 123° erhalten wurde. Damit ist nachgewiesen, daß das Tolylimidazol vom Schmelzp. 203° tautomer gegen Jodmethyl reagiert, indem dabei, und zwar fast zu gleichen Teilen, die Methylverbindungen



gebildet werden.[2])

μ-Methyl-N-dimethyltolimidazol,



Die Darstellung dieses Carbinols ist schon früher beschrieben. Niementowski[3]) erhielt es aus dem N-Dimethyl-

[1]) Ber. 35, 1259.

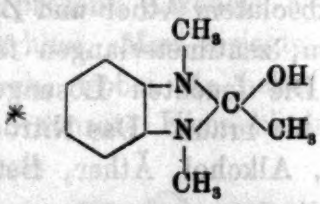
[2]) Vergl. Ber. 24, 2082 (1891); Ber. 26, 192 (1893); Ann. Chem. 273, 284. Bemerkt sei hier, daß auch bei Naphtimidazol durch Monomethylierung wahrscheinlich zwei isomere Methylverbindungen entstehen, indem neben dem von Reindl beschriebenen N-Methylnaphtimidazol vom Schmelzp. 88° ein viel höher bei 136°—137° schmelzendes gefunden wurde.

[3]) Ber. 20, 1886 (1887).

tolimidazoliumjodid, O. Fischer und Rigaud[1]) aus sym. N-Dimethyl-1,3,4-Toluylendiamin und Eisessig, während Niementowski die Base durch Destillation reinzuerhalten versuchte und ihren Schmelzpunkt unscharf zwischen 115°—135° fand, kristallisierten O. Fischer und Rigaud das Carbinol aus Ligroïn, woraus es in farblosen, drusenförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 148° erhalten wurde. Bemerkt sei, daß das Carbinol bei vorsichtigem Erhitzen zwar größtenteils unzersetzt sublimiert, beim raschen Erhitzen oder Destillieren sich aber beträchtlich zersetzt, es ist daher nicht ratsam, dasselbe durch Destillation zu reinigen. Das Carbinol zeigt die Eigentümlichkeit so vieler Benzimidazolderivate, nämlich in verschiedenen Modifikationen zu kristallisieren, aus Ligroïn in büschelförmigen Nadeln vom Schmelzp. 148°—150°, aus Wasser bezw. stark verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 166°—167°. Auch das durch vorsichtige Sublimation erhaltene Produkt zeigt diesen letzteren Schmelzpunkt. Mit überhitztem Wasserdampf geht es nur sehr schwer über, im Gegensatz zu anderen Carbinolbasen der Benzimidazolreihe.[2]) Löst man die Base in kalten Säuren, so fällt auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali die Carbinolbase wieder aus und läßt sich mit Äther isolieren, jedoch nur dann, wenn man gleich nach dem Säurezusatz Alkali zugibt; nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, geht die Lösung des Carbinolsalzes

[1]) Ber. 35, 1264 (1902).

[2]) Anm. Nach den bisherigen Versuchen destillieren mit Wasserdampf am leichtesten die Carbinole, welche unsubstituierten Wasserstoff am μ-Kohlenstoff enthalten, also z. B. N-Dimethylbenzimidazolol, sowie die entsprechenden Carbinole aus Tolimidazol und Xylimidazol (Ber. 34, 4206 (1901), während bei Substitution des Wasserstoffs durch Alkylreste die Destillation mit Wasserdampf nur sehr schwierig geht. So geht z. B. auch das Carbinol



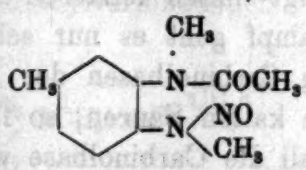
nur in Spuren über. Diese flüchtigen Carbinole, welche sich alle leicht in Wasser lösen, haben einen schwachen, eigentümlichen süßlichen, an aromatische Ketone erinnernden Geruch.

28*

* See J. Am. Chem. Soc., 71, 1082 (1949) for correct formula

in die des Ammoniumsalzes über und es fällt dann mit Ammoniak nichts mehr aus. Selbst schwache Säuren, wie Pikrinsäure, geben keine beständigen Carbinolsalze, da auch diese sich zu den Ammoniumsalzen leicht isomerieren. So wurde aus dem Carbinol mit Pikrinsäure in verdünntem Alkohol ein Pikrat gefällt, das beim Umkristallisieren in schönen, voluminösen gelben Nadeln vom Schmelzp. 147°—148° gewonnen und ein mit diesem identisches Pikrat durch Umsatz des Ammoniumjodids mit Natriumpikrat in heißer wäßriger Lösung und Kristallisation aus verdünntem Alkohol.[1]) Eine verdünnte Lösung des Carbinols in wäßriger Salzsäure bleibt auf Zusatz von Eisenchlorid klar, scheidet aber beim Erwärmen besonders auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure ein gelbes kristallinisches Doppelsalz ab. Dieses Verhalten gegenüber Eisenchlorid ist charakteristisch für alle von uns untersuchten Carbinole.

Nitrosamin,



Das μ-Methyldimethyltolimidazol wurde in auf 0° gekühlter verdünnter Schwefelsäure gelöst, sofort mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das entweder von selber oder durch Kochsalzlösung abgeschiedene helle Öl rasch mit Äther extrahiert. Rasches Arbeiten und gutes Kühlen ist zur Erzielung von Ausbeute erforderlich, da andernfalls die Schwefelsäure das Carbinolsalz rasch in das Ammoniumsalz verwandelt, welches mit salpetriger Säure kein Nitrosamin gibt. Der mit festem Ätzkali scharf getrocknete Ätherauszug hinterließ ein bald erstarrendes, fast farbloses Öl; die Kristalle gewann man aus wenig absolutem Äther und Zusatz von Petroläther in dicken, derben, zentimeterlangen farblosen Prismen vom Schmelzp. 71°. Die feuchten Lösungen der Substanz färben sich leicht gelb bis braun. Das Nitrosamin ist ziemlich leichtlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloro-

[1]) Der von Niementowski (a. a. O.) angegebenen Schmelzpunkt für das Pikrat, 110°—112°, ist für die reine Substanz zu niedrig.

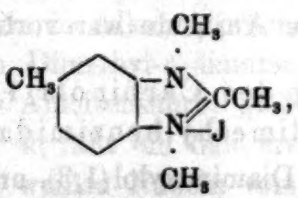
form, schwer in Petroläther, es gibt sehr schön die Liebermannsche Reaktion.

0,2041 g Substanz gaben 0,4464 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.
0,1429 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 19° und 746 mm.

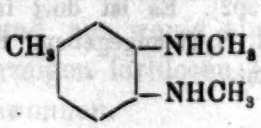
	Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C	59,6	59,65 %
H	6,8	6,72 „
N	19,0	19,17 „.

Die Nitrosogruppe wird durch Säuren wieder leicht abgespalten. Versetzte man nämlich die ätherische Lösung der Substanz mit alkoholischer Salzsäure, so schieden sich nach längerem Stehen schöne farblose Prismen eines salzsauren Salzes ab, die sich in Wasser leicht lösten und mit Ammoniak nichts abschieden; kochte man aber die wäßrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so konnte mit Äther nun wieder das Ausgangscarbinol vom Schmelzp. 166°—167° extrahiert werden. Die Salzsäure bewirkte demnach nicht nur Abspaltung von salpetriger Säure, sondern auch Ringschluß unter Bildung des μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolammoniumchlorids.

Aufspaltung des Carbinols. Das μ-Methyl-N-dimethyltolimidazolol bleibt, wie früher angegeben, bei mehrstündigem Kochen mit konzentriertem wäßrigem oder alkoholischem Alkali fast unverändert. Es wurde nun gefunden, daß es unter Druck aufspaltbar ist. Zu diesem Zwecke wurde 1 g desselben oder auch des Jodids,



das ja mit Alkali das Carbinol liefert, mit 4 g Ätznatron, gelöst in 15 ccm 60prozent. Alkohols, 3—4 Stunden lang unter Druck auf 150° erhitzt. Man verjagte den Alkohol und trieb Wasserdampf durch, wobei ein helles Öl überging, das die charakteristische braunrote Eisenchloridreaktion des sym. Dimethyldiaminotoluols



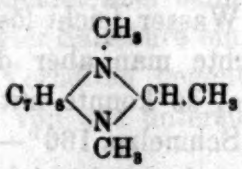
(N,N'-Dimethyltoluylendiamin 1,3,4) gab.[1]) Das salzsaure Salz desselben kristallisierte aus Alkohol-Äther in konzentrisch gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0,1862 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,2404 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{16}N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	31,9	31,8 %.

Aufspaltung des Carbinols durch Reduktion (s. Einleitung).

Behandelt man das obige Carbinol mit 2 Tln. Natrium in absolut alkoholischer Lösung (auch Zinkstaub in alkalischer Lösung ist gut brauchbar), so wird es in das leicht aufspaltbare Produkt



übergeführt, das aber schon während der Reaktion meist zerlegt wird und dadurch schwierig rein zu erhalten ist. Es wurde daher in Form seiner hydrolytischen Spaltungsprodukte, Aldehyd und Diamin, nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde mit Salzsäure angesäuert und der aldehydhaltige Alkohol abdestilliert, dann der Rückstand alkalisch gemacht und Wasserdampf eingeleitet, wobei das N-N'-Dimethyltoluylendiamin (1,3,4) als helles Öl überging und durch das charakteristische salzsaure Salz vom Schmelzp. 125° und die anderen Reaktionen nachgewiesen wurde. Die Ausbeute war vortrefflich.

Aufspaltung des Carbinols 1,3-Dimethyl-N,N'-dimethylbenzimidazolol.

Dieses aus 4,5-Diaminoxylol (1,3) und Ameisensäure und nachheriges Methylieren gewonnene Carbinol[2]) vom Schmelzpunkt 135° konnte früher nicht gespalten werden. Es gelang dies aber neuerdings leicht mit der Reduktionsmethode. Je 10 g der Base wurden in 150 g absoluten Alkohols gelöst und mit 12—14 g Natriummetall behandelt, bis letzteres vollkommen

[1]) Ber. 37, 1263 (1902). Es ist dort irrtümlich das Molekül des salzsauren Salzes als $C_9H_{16}N_2Cl$ angegeben. Es muß heißen $C_9H_{16}N_2Cl_2$, worauf die Analyse stimmt.

[2]) Ber. 34, 4206.

verschwunden war; dann säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an und verjagte den Alkohol, in dem durch Silbernitrat Formaldehyd nachgewiesen wurde. Hierauf wurde alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeblasen, wobei ein charakteristisch süßlich-aminartig riechendes Öl überging, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, dagegen durch Natronlauge abgeschieden wird. Dasselbe wurde aus dieser Lauge durch Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Ätzkali scharf getrocknet und destilliert. Es ging ein recht konstant zwischen 245°—250° (730 mm Druck) siedendes Öl über, das beim Abkühlen nur zähe wurde. Aus 20 g Carbinol wurden ca. 14 g dieses Öles gewonnen. Zur Analyse wurde das salzsaure Salz verwandt. Dasselbe ist leichtlöslich in Wasser, schwerer in Salzsäure, und kristallisiert daraus oder auch aus Alkohol in derben weißen flachen Prismen, die bei 100° getrocknet wurden.

0,2161 g Substanz gaben 0,2600 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$:	Gefunden:
Cl	29,9	29,7 %.

Die Substanz zeigt die Reaktionen der Orthodiamine. Versetzt man ihre verdünnte Lösung mit Eisenchlorid, so zeigt sich eine schöne braunrote Färbung, arbeitet man in Lösung von starker Salzsäure, so erzeugt $FeCl_3$ zunächst ein gelbes Eisendoppelsalz, das ausfällt, das sich aber bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid rasch rot färbt und nach längerem Stehen schöne rote feine Nadeln eines Azinfarbstoffs abscheidet, der sich in Wasser sowie in Alkohol prächtig rot löst. Demnach ist die Base als sym. Dimethyl-o-diamino-m-xylol zu betrachten. Kocht man sie mit Ameisensäure, gießt dann in Wasser und versetzt mit Alkali, so fällt ein bald erstarrendes Produkt aus, das aus Ligroïn in weißen Nadeln vom Schmelzp. 135° reingewonnen wurde (Rückbildung des ursprünglichen Carbinols). Mit Aldehyden reagiert die Base mit Leichtigkeit unter Bildung leicht spaltbarer Hydrimidazole. Mischt man z. B. die Base in molekularem Verhältnis mit Salicylaldehyd, so scheidet sich alsbald Wasser ab, das man durch Erwärmen verjagt. Der rückständige zähe Brei wurde durch Abkühlen und Reiben zum Erstarren gebracht und aus wenig absolutem Äther in schön ausgebildeten, tafelförmigen farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 132°—133° gewonnen.

0,2032 g Substanz gaben 0,5665 g CO_2 und 0,1374 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
C	76,1	76,0 %
H	7,4	7,5 „

Durch Kochen mit Säuren wird die Substanz wieder in die Komponenten gespalten.

Spaltung von μ-Phenylbenzimidazol.

Das zum Versuche nötige μ-Phenylbenzimidazol[1]) wurde durch Reduktion von o-Benzoylnitranilin erhalten. Benzoylnitranilin[2]) wurde in guter Ausbeute durch Benzoylieren von o-Nitranilin in Pyridinlösung gewonnen (Schmelzp. 98°; Hübner 94°).

Zur Methylierung wurden 5 g der Base mit 8 g Jodmethyl und 8 g Holzgeist 5 Stunden lang im Rohr auf 110° bis 120° erhitzt. Der meist erstarrte Röhreninhalt wurde in Methylalkohol aufgenommen und das Jodmethylat mit Äther gefällt. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 278°—279°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,2006 g Substanz gaben 0,1347 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	36,00	36,28 %.

Durch Einwirkung von heißem wäßrigem Alkali auf das Jodmethylat wurde das Carbinol gewonnen, das aus Benzol + Ligroïn in schönen weißen vierkantigen Prismen vom Schmelzp. 159° kristallisierte.

0,1824 g Substanz gaben 0,1136 g H_2O und 0,5000 g CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	75,0	74,76 %
H	6,7	6,97 „

Das Carbinol ist ziemlich leicht löslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer in H_2O. Es gibt mit $FeCl_3$ in salzsaurer Lösung ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz, das durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure ausgefällt wird. Mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eingedampft und aus H_2O umkristallisiert gibt das Carbinol wieder das Jodmethylat vom Schmelzp. 278°—279°. Das Chlorid entsteht aus dem

[1]) Ann. Chem. 208, 292.

[2]) Beilstein II, 1163.

Carbinol durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure und Äther. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz:

0,3125 g Substanz gaben 0,1735 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2Cl$:	Gefunden:
Cl	13,76	13,73 %.

Die wäßrige salzsaure Lösung des Carbinols zeigt folgendes interessantes Verhalten:

Löst man das Carbinol in kalter verdünnter Salzsäure, am besten unter Eiskühlung, so scheidet sich bei sofortigem Zusatz von NH_3 wieder das Carbinol aus. Wartet man dagegen mit dem Zusatz von Ammoniak eine kurze Zeit (20 bis 30 Min.), so tritt keine Carbinolabscheidung mehr ein, ein Beweis dafür, daß das in der Lösung vorhandene Carbinolsalz sich in das Ammoniumsalz umgelagert hat. Das Gleiche tritt ein, wenn man das Carbinol in heißer Salzsäure löst, da dann durch NH_3 auch beim Abkühlen keine Carbinolabscheidung mehr eintritt — ein Verhalten, das für die labile Natur dieser Carbinolsalze entspricht. Daher gelang es auch nicht, die Carbinolsalze in fester Form zu fassen.

Das Pikrat des Carbinols, erhalten durch Zufügen einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu dem Carbinol, zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzp. 157°—158° und ist mit dem aus dem Jodmethylat + Natriumpikrat erhaltenen Produkt identisch.

Die Spaltung des Carbinols gelang auf folgende Weise.

1 g Carbinol wurde mit 7 g KOH und 15 g Alkohol (60 proz.) 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde sodann mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol durch Wasserdampf abgeblasen. In die mit festem KOH übersättigte Lösung wurde Wasserdampf eingeleitet und das übergetriebene sym. Dimethyl-o-phenylendiamin durch Eisenchlorid nachgewiesen, wobei die schöne rote Farbe des Azinfarbstoffes auftrat.

Bei dieser Spaltung gelang es niemals ein Zwischenprodukt, etwa Benzoyl-sym.-dimethyl-o-phenylendiamin, zu fassen; trotzdem die Hydrolyse unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen wurde.

μ-Methylnaphtimidazol.

Das Imidazol wurde nach der von Reindl und Fezer[1]) beschriebenen Methode dargestellt. Die Kristallisationsneigung dieser Base ist ziemlich gering. Am besten läßt sie sich aus Äther umkristallisieren und schmilzt bei 171°—172° (statt 168°—169°). Zur Methylierung wurden 4 g Imidazol mit 7 g Jodmethyl und 7 g Holzgeist 8 Stunden lang auf 140° bis 145° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in H_2O aufgenommen und zur Zerstörung von etwas Perjodid mit SO_2 versetzt, bis die Lösung wasserklar war. Aus der heißen Lösung schieden sich beim Erkalten voluminöse schneeweiße Nädelchen ab, die sich beim Trocknen röten, Schmelzp. 294°.

Eine Jodbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,2019 g Substanz gaben 0,1383 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	37,5	37,02 %.

Durch Behandlung des Jodmethylats mit wäßrig-alkoholischem Kali entsteht das Carbinol, das aus Benzol + Ligroïn umkristallisiert, bei 218° zu einer braunen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Vierkantige weiße Prismen, die in Lösung eine schwache violette Fluoreszenz zeigen und in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Mit $FeCl_3$ entsteht ein in H_2O leicht, in konzentriertem HCl fast unlösliches, gelbes, kristallinisches Doppelsalz. Die gut gekühlte salzsaure Lösung scheidet auf sofortigen Zusatz von NH_3 wieder das Carbinol ab. Nicht mehr nach kurzem Stehen oder gelindem Erwärmen, wobei sich die Umlagerung in das Ammoniumsalz vollzieht.

0,2089 g Substanz gaben 0,5626 g CO_2 und 0,1326 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	73,68	73,44 %
H	7,0	7,1 „ .

Das Carbinol ist gegen hydrolysierende Agentien ungemein widerstandsfähig. Erhitzen mit 50 proz. alkoholischem KOH auf 140°—150° ($2^1/_2$ Stunden lang) vermochten keine Spaltung herbeizuführen. Das Carbinol war unverändert geblieben. Mit $FeCl_3$ entstand keine Azinfärbung.

[1]) Ber. 34, 934 (1901).

Nitrosamin.

Löst man das Carbinol unter Eiskühlung in verdünnter H_2SO_4 und gibt Natriumnitrit zu, so erfolgt Abscheidung eines flockigen Körpers, der ausgeäthert und aus Ligroïn + Äther umkristallisiert wurde. Die abgeschiedenen, schwach gelblichen, würfelförmigen Tafeln schmelzen bei 134°—135° und gaben die Liebermannsche Reaktion. Die Ausbeute ist minimal, weil nur das Carbinolsalz, nicht das Ammoniumsalz, befähigt ist, unter gleichzeitiger Aufspaltung eine Nitrosoverbindung zu bilden und die Umlagerung in das Ammoniumsalz sehr rasch erfolgt.

Benzoxazol.

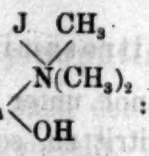
Das Benzoxazol wurde nach der von Ladenburg[1]) vorgeschriebenen Methode dargestellt.

Zur Methylierung wurden 5 g der Base mit ca. 5 g Methylalkohol und einem kleinen Überschuß von Jodmethyl 4 Stunden lang auf 120° unter Druck erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wurde vom überschüssigen Jodmethyl und Alkohol auf dem Wasserbade befreit, das restierende Öl in wenig Holzgeist aufgenommen und mit absolutem Äther gefällt. Hierbei schied sich ein weißes Pulver ab, das aus wenig Wasser umkristallisiert wurde. Schneeweiße Prismen vom Schmelzp. 198°—200°, die in Wasser, dem sie eine stark saure Reaktion erteilen, leicht löslich sind. Ebenfalls leicht löslich ist die Substanz in Alkohol sowie wäßriger Natronlauge, unlöslich in Äther und Ligroïn. Drei nach Carius ausgeführte Jodbestimmungen der im Xylolbad getrockneten Substanz ergaben im Mittel 45,6 % Jod, während das Jodmethylat des Benzoxazols 48,67 % verlangt. Es war somit ein anderer Körper entstanden, dessen Identifizierung als Trimethylamidophenoljodid gelang und zwar durch die von P. Griess[2]) angegebene Reaktion mit Ammoniak.

Auch der gefundene Jodgehalt steht in guter Übereinstimmung.

---

[1]) Ber. **10**, 1124 (1877).
[2]) Ber. **13**, 246 (1880).



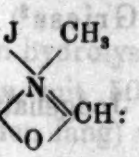
	Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{J\ CH_3}_{N(CH_3)_2}{}_{OH}$	Gefunden:
J	45,52	45,6 %.

Die Reaktion war demnach unter Spaltung des Ringes verlaufen, wobei sich zunächst jedenfalls das schon von E. Bamberger beschriebene Formylamidophenol bildete, das weiterhin unter Abspaltung der Formylgruppe, dem Geruche nach als Methylformiat, mit Jodmethyl das erwähnte quaternäre Ammoniumsalz lieferte. Eine ähnliche Beobachtung hatte auch A. Hantzsch[1]) gemacht, als er das Kondensationsprodukt von o-Amidophenol mit Acetessigester einer Methylierung unterzog, wobei ebenfalls das Trimethylamidophenoljodid resultierte.

Da sich bei dieser Art der Methylierung die leichte Spaltbarkeit des Oxazolringes gezeigt hatte, wurden nunmehr 5 g des Oxazols mit überschüssigem Jodmethyl ohne Methylalkohol 3 Stunden lang auf 100° im Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt stellte bräunliche Nadeln dar, die durch absoluten Äther vom gebildeten Harz befreit wurden. Das Jodmethylat bildet prächtig gelblich glänzende Nadeln, die bei 182°—183° unter Jodentwicklung schmelzen (Ausbeute ca. 9 g), leicht löslich in H_2O und Alkohol, unlöslich in Äther. Nur bei sehr vorsichtiger Arbeitsweise läßt sich ein Umkristallisieren bewirken, da das Jodmethylat sehr empfindlich gegen genannte Lösungsmittel ist; außerdem ist absolute Reinheit der beiden Reagenzien ein unbedingtes Erfordernis zur Erhaltung eines reinen Produktes, andernfalls tritt leicht Verharzung ein. Das Jodmethylat ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich nach einiger Zeit, besonders im Sonnenlicht, vollständig.

Jodbestimmung der im Exsikkator getrockneten Substanz:

0,1764 g Substanz gaben 0,1586 g AgJ.



	Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{J\ CH_3}_{N}{}_{O}{}_{CH}$:	Gefunden (Carius):
J	48,64	48,59 %.

[1]) Ber. 16, 1949 (1883).

Spaltung des Benzoxazoljodmethylats.

Das Jodmethylat wurde der hydrolytischen Spaltung unterzogen in der Erwartung, auf diesem Wege das sonst schwer zugängliche Monomethyl-o-Amidophenol zu erhalten. Dabei zeigte es sich, daß eine Spaltung in alkalischer Lösung, trotz verschiedener Variationen, zu keinem greifbaren Resultate führte. Die entstandenen Produkte waren größtenteils Harze und die wäßrige Lösung roch stark nach Methylamin. Dagegen gelang die Hydrolyse mittels verdünnter Salzsäure. Zu diesem Zwecke wurden 2,2 g Jodmethylat mit ca. 30 ccm HCl (20proz.) einige Stunden lang unter Rückfluß gekocht, die Lösung stark eingedampft und unter Kühlung mit Natronlauge versetzt. Zur Ausfällung des Amidophenols wurde längere Zeit CO_2 eingeleitet, wobei das Monomethylamidophenol in glänzenden Blättchen ausfiel, die sich an der Luft rasch bräunten. Ausbeute 0,75 g = ca. 72 % vom Schmelzp. 86°—87°, wobei sich die Substanz stark schwärzt.

0,1670 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 18° und 749 mm Druck.

	Berechnet für C_7H_9NO:	Gefunden:
N	11,38	11,22 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das schon von Dieppolder[1]) erhaltene Nitrosamin dargestellt, das den geforderten Schmelzp. 121° besaß und sehr schön die Liebermannsche Reaktion gab.

μ-Phenylbenzoxazol.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Amidophenol erhielt Ladenburg[2]) μ-Phenylbenzoxazol vom Schmelzp. 103°. Dasselbe lagert nach Ladenburgs Angabe selbst bei 230° kein Jodäthyl an. Versuche mit Jodmethyl bei 170° führten ebenfalls zu keinem greifbaren Resultat. Die Hauptmenge des Oxazols war nicht in Reaktion getreten, während ein geringer Teil eines jodhaltigen Produktes in nicht analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte. Durch Nitrierung des Oxazols mit rauchender HNO_3 erhielt Hübner ein bei 173° schmelzen-

[1]) Ber. 32, 3519 (1900).
[2]) a. a. O.

des Nitroprodukt, das in gelben Nadeln kristallisierte und von dem er annimmt, daß es ein Dinitrokörper sei.

Der Analyse nach ist jedoch nur eine Nitrogruppe eingetreten.

0,1861 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 18° und 738 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,62	11,84 %

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe wurden 3 g des Nitrokörpers mit ca. 15 ccm konzentrierter HCl 4 Stunden lang auf 138°—140° erhitzt.

Aus dem harzigen Röhreninhalt ließ sich durch Erhitzen mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 und darauffolgender Verseifung des gebildeten Esters Benzoësäure (Schmelzp. 121°) isolieren. Das Nitroaminophenol dagegen hatte unter Abspaltung von NH_3, das sich durch den Geruch der alkalischen Flüssigkeit bemerkbar machte, eine tiefgehendere Zersetzung erlitten. Die Bildung von Benzoësäure bei der Spaltung beweist, daß die Nitrogruppe in den Benzoxazolkern und nicht etwa in den μ-Phenylrest eingetreten ist.

Zur Charakterisierung des μ-Phenylbenzoxazols wurde das Pikrat durch Zusammengeben der beiden Komponenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es in stark verfilzten, gelben Nadeln vom Schmelzp. 104°.

0,1207 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 14° und 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_9NOC_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	13,2	13,28 %.

Naphtoxazole.

Zur Darstellung des α-Naphtoxazols wurden 32 g α-Amido-β-naphtolchlorhydrat mit ca. 25 g wasserfreiem Natriumformiat und ca. 80 g reiner Ameisensäure längere Zeit unter Rückfluß erhitzt; die ganze Masse wurde auf dem Sandbade vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Destillation im Vakuum unterworfen. Das überdestillierende Öl erstarrte zu gelblichweißen Kristallen, die aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert bei 63,5°—64° schmolzen und weiße Blättchen, die einen schwachen Stich nach Rosa zeigen, bilden. Die Ausbeute betrug 13,5 g Reinprodukt = ca. 50% Ausbeute.

0,2200 g Substanz gaben 0,6278 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO$:	Gefunden:
C	78,1	77,85 %
H	4,2	4,42 „ .

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser und kaltem Alkali, beim Erhitzen mit Alkali tritt jedoch unter teilweiser Verharzung Aufspaltung ein, wie die Reduktion einer alkalischen Siberlösung beweist. Mit Platinchlorid entsteht in salzsaurer Lösung ein Doppelsalz, das sich jedoch nicht unzersetzt umkristallisieren läßt. Mit Sublimat entsteht ein Quecksilberdoppelsalz, das, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, lange farblose seidenglänzende Nadeln darstellt vom Schmelzp. 183° bis 184°.

0,1878 g Substanz ergaben 5,4 ccm N bei 22° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO + HgCl_2$:	Gefunden:
N	3,18	3,41 %.

Mit alkoholischer Pikrinsäure gibt das Naphtoxazol ein in undeutlich ausgebildeten Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 133°—134°.

0,1574 g Substanz gaben 19,95 ccm N bei 22° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_7NO + C_6H_3(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	14,07	14,34 %.

Durch Nitrierung des α-Naphtoxazols mit kalter Salpeter-Schwefelsäure entsteht ein Mononitroprodukt, das aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, in bräunlichgelben Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 135°.

0,1266 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 22° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_6N_2O_3$:	Gefunden:
N	13,05	13,29 %.

Aufspaltung von α-Naphtoxazol.

Die Hydrolyse wurde auf folgende Weise ausgeführt:

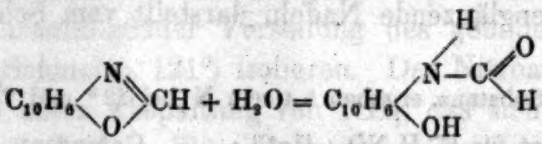
1 g Oxazol wurde mit 50 ccm H_2O ca. 4 Stunden lang unter oftmaligem Schütteln unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Dabei schmilzt die Base zu einem geblichen Öl zusammen, das allmählich in Lösung geht. Beim Erkalten schieden sich feine rötlichweiße Nadeln aus, die aus Alkohol

unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurden, wobei man schneeweiße prismatische Nadeln vom Schmelzp. 204° gewann, die schwer löslich in H_2O und C_2H_5OH, leicht löslich in kaltem Alkali sind. Mit heißem konzentrierten Alkali behandelt, spaltet die Verbindung Ammoniak ab, wobei sich die Lösung braungrün bis grün färbt, jedenfalls unter Bildung von α, β-Dioxynaphtalin.

0,1527 g Substanz gaben 0,3962 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.

	Berechnet für Formylamidonaphtol $C_{11}H_9NO_2$:	Gefunden:
C	71,3	70,9 %
H	4,9	5,19 „ .

Die Reaktion war daher in folgendem Sinne verlaufen:



Formyl-α-amido-β-naphtol.

Durch Oxydation des α-Naphtoxazols mit CrO_3 in Eisessig entstand in geringen Mengen eine o-Dicarbonsäure, die durch Überführung in ein Fluorescëin- bezw. Phenolphtaleïnderivat als solche nachgewiesen werden konnte, während weitere Untersuchungen bezüglich des Verhaltens des heterocyklischen Ringes wegen der geringfügigen Menge Materials unterbleiben mußten. Qualitativ war jedoch Stickstoff nachzuweisen.

Darstellung des β-Naphtoxazols.

Das isomere β-Naphtoxazol wurde in analoger Weise durch Orthokondensation des β-Amido-α-naphtols mittels kristallisierter Ameisensäure erhalten. Aus Ligroin umkristalliert, schied sich das Oxazol in sternförmig gruppierten feinen, etwas rosa gefärbten Nadeln aus, die in Alkohol, Äther und heißem Ligroin leicht löslich sind. In kaltem Ligroin lösen sie sich schwer, sie schmelzen bei 79°.

0,1847 g Substanz gaben 0,5280 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.
0,1769 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 22° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_7NO$:	Gefunden:
C	78,1	77,96 %
H	4,19	4,37 „
N	8,27	8,27 „ .

Die Hydrolyse dieses Naphtoxazols gelang nicht durch Kochen mit H_2O; es war zwar eine geringe Spaltung eingetreten, wie die saure Reaktion der Lösung, sowie die Reduktion einer alkalischen Silbersolution ergab, jedoch ließ sich das Formyl-β-Amido-α-naphtol nicht isolieren. Mit verdünnter Salzsäure (1% — $1^1/_2$ prozent.) trat Sprengung des Ringes ein, jedoch unter gleichzeitiger Abspaltung der Formylgruppe, wie die Bildung von Imidooxynapthalin in der mit NH_3 übersättigten Lösung bewies. Gegen Alkali ist die Base sehr empfindlich; kocht man sie nämlich mit verdünntem KOH, so geht sie ziemlich rasch mit gelbbrauner Farbe in Lösung, die beim Schütteln an der Luft in Grün übergeht. Dabei entweicht NH_3, das durch Curcumapapier nachgewiesen werden konnte; Silberlösung wird rasch reduziert, $FeCl_3$ gab mit der salzsauren Lösung einen gelben Niederschlag — Reaktionen, die auf die Anwesenheit von α, β-Dioxynaphtalin hinweisen.

Methylierung von Lophin (Triphenylimidazol).

2 g Lophin wurden mit 3 g Jodmethyl und 5 g Methylalkohol 7 Stunden lang auf 120^0 — 130^0 erhitzt. Der Röhreninhalt, der zum Teil aus bräunlichroten Kristallen bestand, wurde in verdünntem Alkohol gelöst und zur Zerstörung des Perjodids Natriumthiosulfat zugegeben. Beim Erkalten schied sich das Dimethyllophinjodid in reinweißen Kristallen aus vom Schmelzp. 266^0. Sehr schwer löslich in H_2O, mäßig leicht in Alkohol.

I. 0,1350 g Substanz gaben, bei 107° getrocknet, 0,0675 g AgJ.
II. 0,1976 g Substanz gaben, bei 107° getrocknet, 0,1025 g AgJ.

	Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2J$:	Gefunden: I.	II.
J	28,09	27,02	28,03 %.

Kalilauge, selbst alkoholische, ist nicht imstande, aus dem Jodid die Ammoniumbase bezw. das Carbinol in Freiheit zu setzen, eine Beobachtung, die schon Kühn[1]) gemacht hat. Die Aufspaltung des Dimethyllophinjodids gelang aber durch Reduktion mittels Natrium in absolut alkoholischer Lösung. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Jodid in ca. 100 g absolutem

[1]) Ann. Chem. 122, 325 (1861).

Alkohol gelöst und nach und nach 10 g Na zugegeben. Nachdem sich das Metall gelöst hatte, wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen. Hierbei schied sich ein gelbbrauner Körper ab, der in Äther teilweise löslich war. Der unlösliche Teil wurde nach zweimaligem Umkristallisieren aus Holzgeist durch den Schmelzp. 266° als unverändertes Jodid erkannt. Zur Isolierung der in Äther löslichen Base wurde folgendermaßen verfahren. Der Äther wurde mit KOH getrocknet und verdampft. Der ölige Rückstand wurde in verdünnter HCl gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit festem KOH übersättigt, wobei die Base milchig ausfiel, die nunmehr leicht in Äther löslich war. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb eine zähe fast farblose Masse, die in heißem Ligroin aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich büschelförmig vereinte fast wasserhelle Prismen aus, die nochmals aus Ligroin umkristallisiert bei 135°—136° schmolzen. Die Ausbeute ist äußerst gering. Aus 5 g Jodid wurden 0,4 g der reinen Base erhalten. Dies erklärt sich daraus, daß ein großer Teil des Jodids nicht in Reaktion tritt, andererseits vollständig verharzt wird. Dabei spaltet sich Methylamin ab, das leicht durch Geruch sowie Verhalten gegen Lackmus und Salzsäure erkannt wurde.

I. 0,1534 g Substanz gaben 0,4514 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.
II. 0,1690 g Substanz gaben 0,4966 g CO_2 und 0,1274 g H_2O.

N-Bestimmung: 0,1765 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 18° und 734 mm Druck.

	C	H	N
= I.	80,25	8,39	11,85 %
II.	80,14	8,43	— „ .

Diese Analysen entsprechen am besten einem Körper von der Formel $C_{16}H_{20}N_2$. Seiner Entstehung nach lag die Vermutung nahe, daß ein Dimethyldiaminostilben oder ein Dimethyldiaminotolan vorlag.

Für das Stilbenderivat berechnet sich

C 80,0 H 8,35 N 11,7 %,

für das Tolanderivat

C 80,67 H 7,6 N 11,8 %.

Zur weiteren Charakterisierung der Base wurden noch folgende Versuche unternommen.

Die Base wurde in absolutem Äther gelöst und trockenes HCl-Gas eingeleitet, das abgeschiedene Chlorhydrat wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

0,1139 g Substanz gaben 0,1034 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2 2HCl$: 22,66 % Cl.
Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2 2HCl$: 22,80 % Cl.
Gefunden: 22,45 % Cl.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die sekundäre Natur der beiden N-Atome wurde auf folgende Weise festgestellt:

0,2 g der Base wurden in verdünnter H_2SO_4 gelöst und vorsichtig ein kleiner Überschuß von $NaNO_2$ zugegeben. Hierbei schieden sich weiße voluminöse Flocken aus, die aus Aceton umkristallisiert wurden, wobei prachtvolle vierkantige fast farblose Prismen vom Schmelzp. 266°—267°, die die Liebermannsche Reaktion zeigten, erhalten wurden.

0,0817 g Substanz gaben 18,9 ccm N bei 20° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
N	18,75	18,97 %.

Es sind somit zwei Nitrosogruppen in das Molekül eingetreten.

Acetylierung der Base.

0,5 g der Base wurden in etwas Eisessig gelöst und unter Zugabe von Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht.

Zu der heißen Lösung wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Beim Erkalten schieden sich schneeweiße warzenförmige Kristalle ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus H_2O bei 250°—251° schmolzen.

0,2000 g Substanz ergaben 0,5406 g CO_2 und 0,1338 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$:
C 74,1 % H 7,41 %.
Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$:
C 74,5 % H 6,8 %.
Gefunden:
C 73,71 % H 7,48 %.

Es sind somit zwei Acetylgruppen eingetreten. Die Base gibt ferner mit Goldchlorid, Platinchlorid, $HgCl_2$, Pikrinsäure Doppelsalze, die zum Teil sehr schön kristallisieren, jedoch mangels an Material nicht näher untersucht werden konnten.

Untersuchung der alkalischen Lösung.

10 g Dimethyllophinjodid wurden, wie beschrieben, reduziert und die Base sowie unverändertes Jodid aus der Lösung entfernt. Diese Lösung wurde auf die Anwesenheit von Benzoesäure untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei die übergetriebene Säure in einige ccm verdünnter Natronlauge geleitet wurde. Dieselbe wurde zur Trockne verdampft, mit etwas absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 versetzt und einige Zeit unter Rückfluß erhitzt. Hierbei ließ sich die Benzoesäure leicht durch den charakteristischen Geruch ihres Äthylesters nachweisen.

Da die bisher angegebenen Tatsachen zwar sehr dafür sprechen, daß die durch Reduktion von Dimethyllophinjodid erhaltene Base als sym. Dimethylstilbendiamin anzusprechen ist, so schien es doch wünschenswert, diese Behauptung durch einen möglichst einwandsfreien experimentellen Beweis zu bekräftigen. Dies gelang auf zweierlei Weise.

I. Das Ausgangsprodukt bildete das dem Lophin bezüglich seiner Konstitution nahestehende Amarin, das durch Methylierung in ein Dimethylamarinjodid übergeführt wurde (Claus und Elbs.[1]) Die Ausbeute ist jedoch sehr schlecht. Schmelzp. 243°—244° (Claus 246°) Dieses Jodid erleidet durch alkoholisches Kali eine Aufspaltung, wie Japp und Moir nachwiesen[2]), wobei i-Benzoyl-sym. Dimethylstilbendiamin entsteht vom Schmelzp. 144° (Claus und Elbs 146°). Zur näheren Charakterisierung wurde eine Nitrosoverbindung dargestellt, die aus Aceton umkristallisiert bei 213°—215° schmolz und mit Phenol + H_2SO_4 die Liebermannsche Reaktion zeigte. Es gelang nun nach zahlreichen Versuchen, die Benzoylgruppe abzuspalten

[1]) Ber. 13, 1420; 18, 3079.

[2]) Chem. Cetralbl. 1900, I, 134, 1224.

und die erhaltene Base erwies sich durch den Schmelzp., 135° bis 136°, und durch das Nitrosamin Schmelzp., 266°—267°, mit der aus Dimethyllophinjodid erhaltenen identisch.

2 g i-Benzoyl-sym.-Dimethylstilbendiamin wurden mit 10 bis 20 ccm konzentrierter HCl 6 Stunden lang auf 170°—180° im Rohr erhitzt. Der zum Teil verharzte, zum Teil kristallisierte Röhreninhalt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei neben Salzsäure auch geringe Mengen von Benzoesäure übergingen, die durch den Äthylester identifiziert wurde. Die im Kolben verbleibende Lösung wurde mit starker Kalilauge übersättigt, wobei eine milchige Abscheidung erfolgte; zugleich machte sich der Geruch nach Methylamin bemerkbar. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers hinterblieb eine halbfeste Masse, die in ziemlich viel Ligroin aufgenommen, der fraktionierten Kristallisation unterzogen wurde. Die ersten Fraktionen bestanden aus unverändertem Ausgangsmaterial, was durch den Schmelzp. 143° bis 144° sowie durch das Nitrosamin Schmelzp., 213°—215°, kontrolliert wurde. Nachdem die Kristalle der dritten Fraktion abfiltriert waren und nach dreitägigem Stehen keine Abscheidung mehr erfolgte, wurde die Lösung stark eingedampft, wobei sich nach mehrstündigem Stehen die Kristallisation vollzogen hatte. Die von der Mutterlauge entfernten Kristalle wurden mit etwas Ligroin gewaschen und getrocknet und bildeten bei 135° bis 136° schmelzende fast wasserklare Prismen.

Ein kleiner Teil wurde in verdünnter H_2SO_4 gelöst und dann vorsichtig $NaNO_2$ zugegeben. Die abgeschiedenen Kristalle zeigten aus Aceton umkristallisiert den Schmelzp. 266°—267°, also denselben wie die durch Nitrosierung der aus den Dimethyllophinjodid erhaltenen Base gewonnene Nitrosoverbindung. Die Ausbeute an Dimethylstilbendiamin war leider so minimal, daß die Versuche nur auf Schmelzpunktskontrolle ausgedehnt werden konnten, die konzentrierte Salzsäure hatte sehr stark zersetzend gewirkt, wie ja die Anwesenheit von Methylamin bewies.

II. 0,2 g i-Benzoyldimethylstilbendiamin wurden in etwas Pyridin gelöst und darauf unter Kühlung tropfenweise Benzoylchlorid zugegeben. Nach kurzer Zeit war die Reaktion beendet. Die Pyridinlösung wurde in H_2O gegeben, wobei ein Öl ausfiel, das bald erstarrte.

Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, schmolzen die weißen undeutlichen Kristalle bei 248°—250°.

Die Analyse konnte leider nur mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden. Sie gab für Dibenzoyldimethylstilbendiamin annähernde Resultate.

0,0674 g Substanz gaben 0,1971 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:
C	80,4	79,77 %
H	6,2	6,4 „

Auf gleiche Weise wurde die durch Reduktion von Dimethyllophinjodid erhaltene Base der Benzoylierung unterzogen, wobei die erhaltene Benzoylverbindung ebenfalls bei 248° bis 250° schmolz. Eine Mischprobe zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus, jedoch dürfte die Konstitution der Base $C_{16}H_{20}N_2$ als Dimethylstilbendiamin festgestellt sein.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die vollständige Analogie mit den früheren Resultaten, die von Zaunschirm und Grossmann, sowie von Japp und Moir (s.a.a.O. Einleitung) erhalten waren.

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino.

(II. Mitteilung.)[1])

Mehrere Autoren machten die Beobachtung, daß die Phosphore auf die photographische Platte einwirken und schrieben diese Wirkung der Aussendung von Becquerelstrahlen zu. So Niewenglowski beim Calciumsulfid, Henry bei der Sidotblende. Allein Frau Sklodowska Curie[2]) schreibt auf Grund verschiedener experimenteller Beobachtungen: „Man kann noch

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 196 (1905). Vergl. auch Die künstlichen Leuchtsteine (Winters Verlag 1906).

[2]) Siehe Unters. über radioakt. Subst. Deutsch von W. Kaufmann (1904).

nicht als ausgemacht ansehen, daß das Zink- und Calciumsulfid die Eigenschaft haben, unter der Einwirkung des Lichtes Strahlen auszusenden, die schwarzes Papier durchdringen und auf die photographische Platte wirken." Auch K. A. Hofmann und W. Ducca[1]), die sich in einer interessanten Arbeit mit der Sidotblende beschäftigten, äußern sich in ähnlicher Weise. Ich möchte im nachstehenden meine Beobachtungen darüber mitteilen. Legt man Calciumsulfid oder Zinksulfid auf die Schichtseite der mit schwarzem Papier eingehüllten photographischen Platte, so tritt Schwärzung ein, die Wirkung bleibt aber regelmäßig aus, wenn die betreffende Substanz in dichten Celluloidkapseln auf die mit schwarzem Papier eingehüllte Platte gebracht wurde. Es war nun zu beweisen, ob die sog. Becquerelstrahlen durch Celluloid prompt einwirken. Zu diesem Zweck wurde ein radioaktives Bleipräparat einerseits in eine Celluloidkapsel, anderseits direkt auf die Schichtseite einer mit schwarzem Papier umhüllten Platte gebracht und 14 Stunden lang exponiert. In beiden Fällen war die Platte fast in gleicher Weise geschwärzt. Celluloid absorbiert die β- und γ-Strahlen nur ganz wenig. Da nun die oben erwähnten Substanzen nicht durch Celluloid wirken, ist zweifellos nachgewiesen, daß sie keine derartigen Strahlen aussenden und daß die Wirkung bei genannten Stoffen auf reduzierenden Dämpfen von Schwefelwasserstoff beruht, der zwar das poröse Papier, nicht aber Celluloid durchdringt.

Im Anschluß daran möchte ich noch auf einige Beobachtungen hinweisen, die ich im Verein mit James Gans gemacht habe. Wie bekannt wirkt Flußspat begünstigend auf die Bildung der Leuchtsteine und wir fanden, daß ohne Flußspatzusatz zur Herstellung von guten Leuchtsteinen die Temperatur des Rößlerofens nötig ist, bei Gegenwart von Flußspat dagegen die Herstellung schon auf dem Teclubrenner gelingt. Beachtenswert ist dabei, daß man mit dem gewöhnlichen eisenhaltigen Flußspat zum gleichen Resultat wie mit dem Kahlbaumschen Fluorcalcium gelangt. Es scheint also, daß das Eisen, dessen üblichen Einfluß auf die Phosphore schon Lemery[2]) bespricht,

[1]) Ber. 1904, S. 3411.

[2]) Nicolas Lemery, Cours de Chymie oder der vollkommene Chymist.

in geringer Menge doch ohne wesentlichen Einfluß ist. Zusätze von Ton, löslichen Aluminiumsalzen, Goldsalzen an Stelle von Wismutsalzen, Ersatz der Stärke durch Paraform zeigten keinen wesentlichen Erfolg. Es gelang uns dagegen, durch Ersatz des Wismutnitrates durch Kupfersulfat von gleicher Konzentration die Darstellung eines grün leuchtenden Steines. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate waren aber trotz genauer Einhaltung der Bedingungen von wechselndem Leuchteffekt. Wir versuchten ferner unter Hinweglassung des elementaren Schwefels einen Phosphor herzustellen und in der Tat gelang uns nach folgender Vorschrift

CaO 20,
Stärke 2,
K_2SO_4 05,
Na_2SO_4 05,
Bismutnitratlösung
(0,5 auf 100 Alkohol).

die Bildung eines gelb leuchtenden Steines. Es genügt also diese geringe durch Reduktion des Sulfates entstandene Menge Sulfid, eingebettet in einer größeren Substanzmenge, zur Hervorrufung der Phosphoreszenz. Diese Beobachtung veranlaßte uns, auch größere Mengen von Kalkphosphoren mit anderen indifferenten Körpern wie Ton, Baryumsulfat zu vermischen und es zeigte sich, daß die Phosphore, mit diesen Stoffen gemengt, an Lichtintensität nicht merklich einbüßen. Nach dieser Richtung hin ähneln die Leuchtmassen den Farbstofflösungen, welche ebenfalls ein Verdünnen ohne merkliche Abnahme der Farbe ertragen können. Noch möge zum Schlusse auf folgende Versuche hingewiesen werden. Wir versetzten je 5 g eines Kalkphosphors mit je 50 g ccm Äther, Aceton, Amylalkohol, Alkohol und Wasser. Nach viermonatlichem Stehen zeigte die wässerige Suspension keine Phosphoreszenz mehr, während alle übrigen Suspensionen nahezu die ursprüngliche Phosphoreszenz zeigten. Ohne Zweifel konnte bei der ätherischen Mischung keinerlei Abnahme des Leuchteffektes konstatiert werden.

Zur Frage der Konstitution des Murexids und der Purpursäure;

von

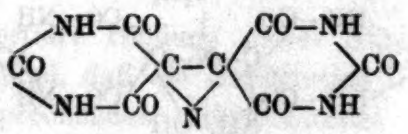
Richard Möhlau und **Hans Litter.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

Die vorliegende Arbeit bildet die Ergänzung einer Mitteilung, welche vor zwei Jahren in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht wurde.[1]) Besonderer Umstände halber sind wir erst jetzt in der Lage, über dieselbe zu berichten.

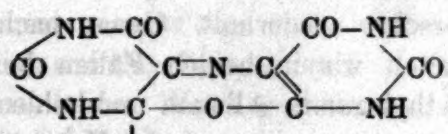
Die Ansichten der verschiedenen Forscher über die Konstitution des Murexids spiegeln sich in folgenden Formeln wieder:

I.



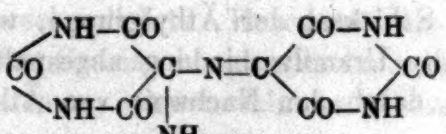
Matignon.

II.



Piloty.

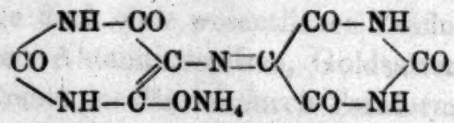
III.



Piloty.

[1]) Ber. **37**, 2686 (1904).

IV.

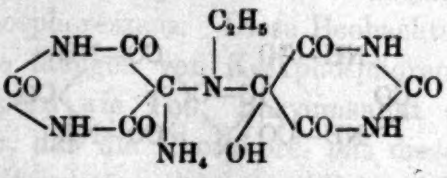


Slimmer und Stieglitz,
Piloty.

Die symmetrische Formel I von Matignon[1]) ist sowohl von Slimmer und Stieglitz[2]), als auch von Piloty[3]) einwandfrei widerlegt worden.

Piloty versuchte die Frage, ob die Purpursäure außer den in den Ureïdringen befindlichen Stickstoffatomen gemäß obiger Formel I noch ein fünftes sekundäres enthält, in bejahendem Sinne dadurch zu entscheiden, daß er bei der Murexidbildung aus Ammoniak, Alloxan und Uramil letzteres durch Äthyluramil ersetzte. Statt äthylpurpursauren Ammons erhielt er Murexid. Hieraus ergab sich, daß das fünfte Stickstoffatom in der Purpursäure kein sekundäres sein kann.

Im Gegensatz zu Piloty fanden Slimmer und Stieglitz bei einem analogen Versuch äthylpurpursaures Ammon, welchem sie die Strukturformel



erteilten.

Da die Aufklärung dieses Widerspruchs für die hier erörterte Frage von großer Bedeutung war, haben wir die Versuche dieser Forscher wiederholt. Genau nach ihren Angaben arbeitend, erhielten wir in beiden Fällen bei der Wechselwirkung von 7-Äthyluramil, Alloxan und kohlensaurem Ammon in guter Ausbeute grünschimmernde Kristalle von Murexid. Die Angabe von Slimmer und Stieglitz beruht daher auf einem Irrtum.

Über das Schicksal der Äthylgruppe, welche bei dieser Reaktion aus der Uramilverbindung abgespalten werden muß, gelang es uns, durch den Nachweis von Äthylalkohol in der

---

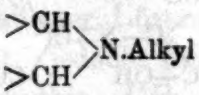
[1]) Ann. chim., III. Serie, 28, 347 (1893).
[2]) Amer. chem. Journ. 31, 661 (1904).
[3]) Ann. Chem. 333, 22 (1904).

Reaktionsflüssigkeit Aufschluß zu erlangen. Die Bildung des Murexids erfolgte somit nach der Gleichung:

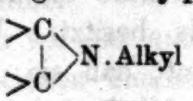
$$\underset{\text{Alloxan}}{2C_4H_2O_4N_2} + \underset{\text{7-Äthyluramil}}{2C_6H_9N_3O_3} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Murexid}}{2C_8H_8N_6O_6} + 2C_2H_5.OH + CO_2 + H_2O.$$

Wenn es durch vorstehende Arbeiten somit unwahrscheinlich erschien, daß das den Ureïdringen und dem Ammonium nicht angehörende sechste Stickstoffatom sekundär gebunden ist, so konnte man eine Bestätigung dieser Auffassung auch in der Erfolglosigkeit der Bemühungen erblicken, die in der folgenden Mitteilung zu schildernden Dibarbiturylalkylamine mit der Gruppe



durch oxydative Verkettung in Alkylpurpursäuren



überzuführen.

Für die tertiäre Bindung dieses Stickstoffatoms spricht ferner der Umstand, daß die Substitution der Ammoniumsalze durch die entsprechenden Alkylaminsalze bei der Murexiddarstellung mit Alloxantin, Alloxan und Ammonkarbonat, bezw. aus Alloxan, Ammoniumkarbonat und Ammoniumacetat nicht die Entstehung substituierter Murexide, sondern von Alkylaminpurpuraten zur Folge hat.

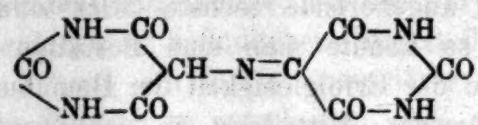
Die Matignonsche Formel wird somit dem Verhalten des Murexids in keiner Weise gerecht und erklärt vor allem nicht seinen Farbstoffcharakter, wie auch Piloty hervorhebt. Letzterer hält die Formel II, nach welcher das Murexid der Klasse der Oxazine angehört, wegen dessen relativer Beständigkeit für die wahrscheinlichste. Er vertritt den Standpunkt, die Beständigkeit der Oxazine hänge zum kleinsten Teil mit dem Oxazinring zusammen, sie sei vielmehr abhängig von der Art der Ringe, die an ihn angelagert sind.

Wir lassen es dahingestellt, ob das zur Begründung dieser Ansicht herangezogene Methylmorpholon und Methylphenmorpholon als laktonartige Verbindungen ohne weiteres den

Oxazinkörpern an die Seite gestellt werden können. Viel bedeutungsvoller für die Frage der Konstitution des Murexids erscheint uns die Tatsache, daß die rotorange Purpursäure so außerordentlich unbeständig ist, daß sie durch die geringste Spur Wasser sofort und glatt in Uramil und Alloxan gespalten wird.

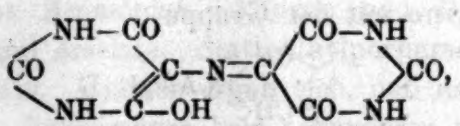
Dieses Verhalten steht in bestem Einklang mit den auch von Slimmer und Stieglitz diskutierten Formeln:

V.



und

VI.



nach welchen die Purpursäure die Konstitution eines Ketonimids oder Chinonimids besitzt. Von Ketonimiden bezw. Chinonimiden ist bekannt, daß sie durch gewöhnliches bezw aktives Wasser (Säuren, Alkalien) leicht in ihre Komponenten zerlegt werden.

Ob eine Purpursäure von derjenigen Konstitution, wie sie sich aus Pilotys Murexidformel II ableitet, ein analoges Verhalten zeigen würde, entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis, da zurzeit derartige rein aliphatische Oxazinverbindungen nicht existieren.

Eine allen Eigenschaften gerecht werdende Strukturformel für das Murexid muß auch die ausgeprägte Farbstoffnatur desselben erklärlich machen.

Piloty führt letztere auf den chinoïden Charakter des Alloxans zurück, welchen er aus den Eigenschaften der Kondensationsprodukte mit p-Amidodimethylanilin und p-Amidophenol folgert. Diese sind in der Tat denjenigen bekannter Chinonimidfarbstoffe analog, und es zeigt sich, daß Verbindungen, wie Phenolblau und Dimethylureïdindoanilin, ähnlich konstituiert sind. Da bei der Entstehung des ersteren aus p-Amidodimethylanilin und Phenol der Benzolkern des Phenols in einen Chinonkern verwandelt wird, so liegt es bei den gleichgearteten Eigenschaften des

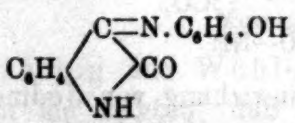
Dimethylureïdindoanilins allerdings nahe, auf einen chinoïden Charakter des Alloxankernes zu schließen.

Es fragte sich, ob die farbstofferzeugende Fähigkeit des Alloxans nicht schon durch die Anordnung mehrerer Carbonylgruppen in direkter Bindung in seinem Molekül erklärlich ist. Unter diesem Gesichtspunkt prüften wir das Verhalten verschiedener, in entsprechender Weise konstituierter, die Reste des p-Amidodimethylanilins und p-Amidophenols enthaltender Azomethinkörper.

Nach Sachs und Barschall[1]) bildet das in Triketopentan und p-Amidodimethylanilin spaltbare Diacetyl-4-dimethylamidophenylazomethin, $(CH_3 . CO)_2C:N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, orangegelbe Kristalle.

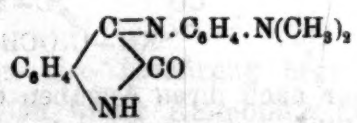
Bei der Einwirkung des Triketopentans auf p-Amidophenol in alkoholisch-wäßriger Lösung erhielten wir eine tiefrote Reaktionsflüssigkeit, jedoch gelang es uns nicht, das Diacetyl-4-oxyphenylazomethin, $(CH_3.CO)_2C:N.C_6H_4.OH$, im reinen Zustande zu erhalten.

Des weiteren haben wir das nach A. von Bayer[2]) dem Alloxan in seinen Reaktionen ähnliche Isatin mit p-Amidophenol und p-Amidodimethylanilin kondensiert. Wir erhielten das



p-Oxyphenylimesatin

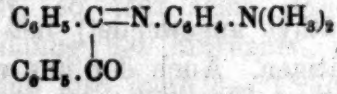
und



Dimethyl-p-amidophenylimesatin,

als metallglänzende, gelbrote bezw. rubinrote Körper, letzteres als eine dem Murexid sehr ähnliche Verbindung.

Aus Benzil und p-Amidodimethylanilin erhielt Vogtherr[3]) den rubinroten Körper,



Vergleicht man die vorstehend erwähnten Kondensationsprodukte, welche durch verdünnte Säuren beim Erwärmen

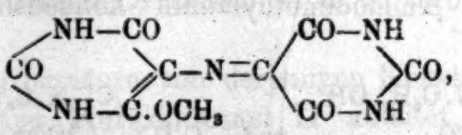
[1]) Ber. 34, 3051 (1901).
[2]) Ber. 33, Sonderheft LII (1900).
[3]) Ber. 25, 635 (1892).

leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen, mit den sich in diesem Punkte gleichartig verhaltenden Ureïdindoanilinen (und Ureïdindophenolen) Pilotys, so zeigt sich, daß letztere einen zweifellos weit ausgeprägteren Farbstoffcharakter besitzen.

Die farbstofferzeugende Fähigkeit des Alloxans ist daher wohl im wesentlichen auf die für die Parachinone charakteristische 1,4-Stellung zweier Carbonyle zurückzuführen.

Wir stimmen somit Piloty bei, wenn er dem Alloxan einen Charakter zuschreibt, welcher seinen Kondensationsprodukten mit durch auxochrome Gruppen parasubstituierten primären Aminen die Natur von Parachinonimidfarbstoffen verleiht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Murexid und Purpursäure ihre starke Eigenfarbe dem Umstande verdanken, daß in ihrem Molekül ein Stickstoffatom zwei Ureïdringe miteinander verknüpft, von welchen der eine chinoïden Charakter hat, während der andere eine Kohlenstoffdoppelbindung enthält (Formel IV und VI).

Slimmer und Stieglitz begründen die Formel IV für das Murexid mit der Existenz eines Purpursäuremethylesters von der Zusammensetzung



welcher nach ihren Angaben durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberpurpurat entsteht. Sie konnten jedoch diese Verbindung ihrer Zersetzlichkeit halber nicht in reinem Zustande erhalten und folgern sein Vorliegen nur aus der Bildung von Chlormethyl, welches sie bei der Wechselwirkung mit Chlorwasserstoff beobachteten.

Die Wiederholung dieses Versuches (an Stelle des Jodmethyls wurde Jodäthyl angewendet) ließ uns die Angaben jener Forscher bestätigen. Auch der uns vorliegende Körper, welcher in Äther mit intensiv roter Farbe löslich ist, erwies sich als eine sehr veränderliche Substanz; wir mußten uns daher auf den Nachweis von Chloräthyl beschränken. Wenn nun die Reingewinnung des Methyl- und Äthylesters der Purpursäure auch nicht gelungen ist, so läßt das Auftreten von Chloralkyl immerhin mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit

auf die Existenz dieser Verbindungen schließen. Das Alkyl mußte in ihnen an Sauerstoff gebunden sein.

Unter der Voraussetzung, daß Silberpurpurat und Ammoniumpurpurat Salze derselben Purpursäure sind, erklärt unserer Meinung nach Formel IV einwandfrei sowohl die chemischen wie physikalischen Eigenschaften des Murexids und Formel VI diejenigen der Purpursäure.

Experimenteller Teil.

Entstehung und Spaltung des Murexids.

Die Entstehung des Murexids aus Alloxan, Alloxantin und kohlensaurem Ammon haben Liebig und Wöhler wohl einwandfrei erklärt. Sie nehmen an, daß derselben die Entstehung von Uramil vorausgeht und daß das Uramil mit Alloxan Murexid bildet. Man kann den Vorgang jetzt in die Gleichung fassen:

$$\underset{\text{Uramil}}{2C_4H_5O_3N_3} + \underset{\text{Alloxan}}{2C_4H_2O_4N_2} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow \underset{\text{Murexid.}}{2C_8H_5O_6N_6} + 2H_2O + 2CO_2$$

Liebig und Wöhler haben ihre Erklärung begründet, indem sie zeigten, daß Uramil, in wenig Ammoniak gelöst, auf Zugabe von Alloxan Murexid bildet. Piloty[1]) führt hiergegen an:

„Wäre das Uramil das primäre Produkt, so müßte es sich, da es viel schwerer löslich ist als das Murexid, vor oder gleichzeitig mit diesem abscheiden. Wenn aber hier Uramil überhaupt erscheint, so tritt seine Abscheidung erst nach Beendigung der Bildung des Murexids, und zwar ganz allmählich ein. Es muß also dann das Uramil seine Entstehung erst einer sekundären Zersetzung des Murexids zu verdanken haben.“

Diese Ansicht Pilotys erscheint nicht ganz zutreffend. Man beobachtet beim Ansäuern der vom Murexid getrennten,

[1]) Ann. Chem. 333, 28 (1904).

nur noch schwach roten Reaktionsflüssigkeit reichliche Abscheidung von Uramil. Dieses Uramil ist offenbar durch Umsetzung von Dialursäure mit Ammoniak entstanden und befindet sich als Ammoniumverbindung in Lösung, denn es löst sich beim gelinden Erwärmen in wäßrigem Ammoniumkarbonat leicht auf und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Wenn nun das noch farbige Filtrat bei längerem Stehen dennoch geringe Mengen Uramil absetzt, so ist dessen Bildung wohl in Pilotys Sinne zu deuten, da die Lösung fast ganz entfärbt wird.

Als Spaltungsprodukte des Murexids durch Säuren fanden Liebig und Wöhler Ammoniak, Murexan (Uramil), Alloxan, Alloxantin und Harnstoff. Bei einem anderen Versuch fanden sie neben Ammoniak lediglich Uramil und Alloxan, und zwar 46 statt 47 Teile Uramil aus 100 Teilen angewendetem Murexid, wenn diese Spaltung nach der von Beilstein gegebenen Gleichung

$$\underset{\text{Murexid}}{C_8H_8O_6N_6} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5O_3N_3} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2} + NH_3$$

verläuft.

Piloty fand bei der Zersetzung des Murexids in der Wärme neben Ammoniak in wechselnden Mengen Alloxan, Alloxantin und Uramil. Die Menge des letzteren betrug 43 Teile aus 100 Teilen Murexid. Die Zerlegung von 100 Teilen purpursaurem Kalium in der Kälte lieferte ihm 21 Teile Uramil, 45 Teile Alloxan und 25 Teile Alloxantin. Nach Beilsteins Zersetzungsgleichung hätten 45 Teile Uramil entstehen müssen.

Er zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß die auftretenden Zersetzungsprodukte nach Art und Menge von der Temperatur wesentlich beeinflußt werden. Primär gebildetes Alloxantin bleibe in der Kälte erhalten, während es in der Wärme sich mit Salmiak zum größten Teil in Uramil und Alloxan umsetzt.

Um selbst einen Einblick in die Art der Spaltung des Murexids unter verschiedenen Bedingungen zu gewinnen, haben wir drei Versuchsreihen angestellt. Da wir beobachtet hatten, daß das Murexid beim Kochen seiner wäßrigen Lösung verändert wird, so versuchten wir zunächst dessen Spaltungs-

produkte nach Art und Menge unter diesen Verhältnissen zu ermitteln. Sodann führten wir Parallelversuche mit verdünnter Salzsäure in der Wärme und in der Kälte durch.

1. Spaltung des Murexids durch kochendes Wasser.

1 g reines, feinstens pulverisiertes Murexid wurde $^3/_4$ Stunde lang mit 100 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die rotviolette Farbe der Lösung verschwand allmählich und ging in eine weingelbe über. Beim Erkalten, ja selbst bei längerem Stehen schied sich nichts aus, ein Beweis, daß Uramil nicht vorhanden war. Auch war es nicht möglich, auch nur Spuren von Alloxan und Alloxantin in dieser Lösung nachzuweisen. Zur Identifizierung der Spaltungsprodukte wurde die Lösung eingedampft. Man erhielt 0,9 g eines zähen, braunen Rückstandes, der in organischen Solventien unlöslich war, sich jedoch in verdünnter Salzsäure und in viel heißem Wasser löste. In Natronlauge war er leicht löslich und entwickelte beim Erhitzen viel Ammoniak. Es lag also die Vermutung nahe, daß hier das Ammonsalz einer Säure vorlag. Um die Natur dieser Säure zu bestimmen, wurde aus der wäßrigen Lösung des Rückstandes mit Baryumoxydhydrat das Baryumsalz in weißen Flocken gefällt, der Niederschlag gut mit Wasser von dem überschüssigen Fällungsmittel getrennt und dann in heißem Wasser gelöst. Die freie Säure konnte man hoffen zu erhalten, wenn man das Baryumsalz durch Kohlensäure zerlegte und vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat trennte. Ein diesbezüglicher Versuch ergab jedoch, daß hier das Salz einer stärkeren Säure als Kohlensäure vorlag, da kein Baryumkarbonat ausgeschieden wurde. Auch auf anderem Wege konnte man keinen kristallisierenden Körper erhalten.

Kochte man 1 g reines Murexid mit 100 ccm Wasser nur 10 Minuten lang, so schieden sich aus der noch intensiv rot gefärbten Lösung reichliche Mengen Uramil in seidenglänzenden Nädelchen aus, und zwar 0,13 g. Im Filtrat konnten sowohl Alloxan, als auch Alloxantin nachgewiesen werden. Bei längerem Kochen nahm die Intensität der Lösungsfarbe immer mehr ab, wobei sowohl die Mengen von Uramil, als auch von Alloxan und Alloxantin sich langsam

verringerten, bis endlich die weingelbe Farbe der Lösung eine vollständige Zersetzung in nicht zu fassende Spaltungsprodukte anzeigte.

2. Spaltung des Murexids durch heiße verdünnte Salzsäure.

Eine gewogene Menge bei 110° getrockneten Murexids wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Es schied sich in glänzenden Nädelchen Uramil ab, welches von beigemengtem Alloxantin durch Auswaschen mit viel kochendem Wasser befreit wurde. 0,94 g Murexid lieferten 0,46 g Uramil. Ein Kontrollversuch ergab aus 1,14 g Murexid 0,42 g Uramil. Die Reinheit des Uramils wurde durch die Analyse festgestellt.

0,1347 g Substanz gaben 0,1640 g CO_2 und 0,0388 g H_2O.
0,1632 g Substanz gaben 41,7 ccm N bei 20° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_5O_3N_3$:	Gefunden:
C	33,57	33,21 %
H	3,50	3,20 „
N	29,36	28,92 „.

Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wurde auf etwa 40 ccm eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte schwerlösliches Alloxantin aus, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Dessen Menge betrug in einem Falle 0,1 g, im anderen Falle 0,22 g. Das im Filtrat befindliche leichtlösliche Alloxan wurde mittels Schwefelwasserstoff in Alloxantin übergeführt. Es wog, nachdem es durch Umkristallisieren aus Wasser vom Schwefel getrennt worden war, 0,40 g bezw. 0,51 g. Auf 100 Teile wasserfreies Murexid bezogen, wurden somit erhalten:

48,9 Teile Uramil — 42,3 Teile Alloxan — 10,6 Teile Alloxantin bezw.
36,8 „ „ — 44,4 „ „ — 19,3 „ „

Hieraus geht hervor, daß die Spaltung des Murexids nicht ausschließlich im Sinne der Beilsteinschen Gleichung

$$\underset{\text{Murexid}}{C_8H_8O_6N_6} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5O_3N_3} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2} + NH_3$$

verlaufen war, denn diese würde verlangen, daß sich aus 100 Teilen wasserfreiem Murexid 50,35 Teile Uramil und 50,00 Teile Alloxan bilden. Aus dem Umstande, daß die

Quantität des Alloxantins mit abnehmender Uramilmenge wächst, läßt sich der Schluß ziehen, daß die Zerlegung des Murexids, wenn auch zum kleinen Teile, nach der Gleichung

$$\underset{\text{Murexid}}{C_8H_8O_6N_6} + 2H_2O \longrightarrow \underbrace{\underset{\text{Dialursäure}}{C_4H_4O_4N_2} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2}}_{\text{Alloxantin}} + 2NH_3$$

vor sich geht.

3. Spaltung des Murexids durch kalte verdünnte Salzsäure.

Durch feinstes Seidensieb gebeuteltes wasserfreies Murexid wurde mit 60 ccm Wasser geschüttelt und zu der kalten Lösung 40 ccm verdünnte Salzsäure gefügt. Nach einigen Minuten wurde die rote Flüssigkeit heller und bald war die rotviolette Farbe ganz verschwunden. Es entstand in reichlichen Mengen ein Niederschlag, welcher sich als ziegelrote Masse zu Boden setzte, während die überstehende Flüssigkeit farblos war. Er wurde abgesaugt, mit viel kochendem Wasser gewaschen und getrocknet. 1,10 g Murexid lieferten 0,29 g Uramil. Ein Kontrollversuch ergab 0,39 g Uramil aus 1,23 g Murexid. Das Filtrat wurde auf 40 ccm eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte Alloxantin aus. Die Menge desselben betrug in dem einem Falle 0,40 g, in dem anderen Falle 0,39 g. In das Filtrat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das darin enthaltene Alloxan zu Alloxantin zu reduzieren, welches von dem mit ausgeschiedenen Schwefel durch Umkristallisieren befreit wurde. Es wog 0,25 bezw. 0,34 g.

Auf 100 Teile wasserfreies Murexid bezogen, wurden somit erhalten:

26,4 Teile Uramil — 22,5 Teile Alloxan — 36,4 Teile Alloxantin bezw.
31,7 „ „ — 27,4 „ „ — 31,7 „ „

Die Beilsteinsche Gleichung verlangt 50,35 Teile Uramil und 50,00 Teile Alloxan aus 100 Teilen wasserfreiem Murexid.

Aus dem Resultate dieser drei Spaltungsversuche ergibt sich, daß die Zerlegung des Murexids im Sinne der beiden vorstehenden Gleichungen verläuft. Es ist hervorzuheben, daß das Murexid ziemlich unbeständig gegen Wasser ist, denn schon nach 10 Minuten langem Kochen hatten sich 13% vom Gewicht desselben an Uramil abgeschieden. Sehr merkwürdig ist das Ver-

halten des Murexids beim längeren Kochen seiner wäßrigen Lösung. Es konnte festgestellt werden, daß die Mengen von Uramil, Alloxan und Alloxantin nach einer bestimmten Einwirkungsdauer des Wassers auf Murexid beständig abnahmen, bis es schließlich nicht mehr möglich war, diese drei Spaltungsprodukte auch nur in Spuren nachzuweisen. Ihre Mengen waren also Funktionen der Zeit, während welcher das kochende Wasser auf das Murexid einwirkte.

Die Versuche 2 und 3 führten zu Resultaten, die voneinander sehr verschieden waren. Es ist wohl anzunehmen, daß Versuch 3, die Einwirkung von kalter verdünnter Salzsäure auf Murexid, das genauere Bild eines primären Vorgangs gibt, als Versuch 2. Eine Bestätigung dieser Annahme folgt ohne weiteres aus den Alloxantinmengen. Während Alloxantin in der Kälte gar nicht oder nur wenig von Chlorammonium angegriffen wird, geht es in der Wärme bekanntlich leicht in Uramid und Alloxan über.

$$\underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_6O_8N_4} + NH_4Cl \longrightarrow \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5O_3N_3} + \underset{\text{Alloxan.}}{C_4H_2O_4N_2} + H_2O + HCl$$

Da nun bei der Spaltung von Murexid mit Salzsäure auch Chlorammonium entsteht, so sind die großen Mengen Uramil und Alloxan einerseits und die kleine Menge Alloxantin anderseits bei Versuch 2 auf obige Einwirkung des Chlorammoniums zurückzuführen.

Bildung von Murexid aus 7-Äthyluramil, Alloxan und kohlensaurem Ammon.

Anhangsweise sei hier auf die interessante Murexidbildung näher eingegangen, welche Piloty bei der Wechselwirkung von kohlensaurem Ammon, Alloxan und 7-Äthyluramil beobachtete, während Slimmer und Stieglitz dabei äthylpurpursaures Ammon erhalten haben wollen.

Nach Pilotys[1]) Angaben wurde 1 g reines 7-Äthyluramil in 50 ccm Wasser gelöst, dazu bei 80° eine konzentrierte Lösung von 1,25 g Alloxan und so viel gewöhnliches, mit Kohlensäure gesättigtes Ammoniak (ca. 3 ccm) gegeben, bis die Flüssigkeit dauernd darnach roch. Die Mischung färbte

[1]) Ann. Chem. **333**, 66 (1904).

sich tiefrot und beim Erkalten fielen reichliche Mengen roter Kristalle vom Habitus des Murexids aus. Läßt man das Filtrat einige Zeit stehen, so kristallisieren charakteristische sechsseitige Tafeln von unverändertem Äthyluramil aus; erwärmt man es dagegen von neuem auf etwa 80°, gibt wieder 1 g Alloxan und so viel Ammoniak zu, daß der Geruch bestehen bleibt, so findet beim Abkühlen neuerdings eine Abscheidung von roten Kristallen statt. Diese Operation läßt sich noch etwa viermal wiederholen, dann erst tritt keine Murexidbildung mehr ein; auffallenderweise ist dann im Filtrat Äthyluramil nicht mehr aufzufinden; es ist verschwunden, aber ohne daß es sich im Murexidmolekül wiederfände.

Wir konnten Pilotys Angaben durchaus bestätigen. Ausbeute 1,6 g. Die Analyse des Produktes ergab folgende, auf Murexid stimmende Zahlen.

0,1306 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1613 g CO_2 und 0,0350 g H_2O.

0,0932 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_5O_6N_5$:	Gefunden:
C	33,80	33,68 %
H	2,82	2,98 „
N	29,58	29,77 „.

Über das Schicksal der Äthylgruppe, welche bei dieser Reaktion aus der Uramilverbindung abgespalten werden muß und für das Piloty keine Erklärung gibt, gelang es uns, Aufschluß zu erlangen. Sie findet sich als Äthylalkohol in der Reaktionsflüssigkeit.

Werden nämlich die vereinigten Filtrate, welche bei obigem Verfahren gewonnen werden, bei 80° destilliert, so ist im Destillat schon durch den Geruch Äthylalkohol nachzuweisen. Versetzt man das Destillat mit etwas Jodlösung und Natronlauge, so scheiden sich charakteristische sechsseitige gelbe Tafeln von Jodoform ab. Die Bildung des Murexids erfolgt somit nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Alloxan}}{2C_4H_2O_4N_2} + \underset{\text{7-Äthyluramil}}{2C_6H_9O_3N_3} + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Murexid.}}{2C_8H_5O_6N_5} + 2C_2H_5OH + CO_2 + H_2O$$

Zur Prüfung der Angaben von Slimmer und Stieglitz[1]) wurden 6,7 g 7-Äthyluramil in 80 ccm heißem Wasser gelöst, worauf die 70° warme Lösung mit 5 g Alloxan und 10 g Ammoniumkarbonat versetzt wurde. Beim Erkalten schieden sich rote Kristalle in der Menge von 5,2 g ab, welche von Slimmer und Stieglitz als äthylpurpursaures Ammon angesprochen wurden, durch die Analyse und durch ihr Verhalten bei der Spaltung durch Salzsäure aber als Murexid sich erwiesen.

0,1453 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1808 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.

0,1021 g Substanz gaben 26,6 ccm N bei 20° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8O_6N_6$:	Gefunden:
C	33,80	33,94 %
H	2,82	2,99 „
N	29,58	29,41 „.

Auch hier konnte im Filtrat durch die Jodoformreaktion Äthylalkohol nachgewiesen werden, welcher in erheblich größerer Menge entstanden war, als bei dem Verfahren von Piloty.

Die Spaltung des Murexids wurde in folgender Weise durchgeführt. Das Murexid wurde in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es fielen glänzende Nädelchen aus, die zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, nach dem Filtrieren mit Salzsäure wieder gefällt und mit heißem Wasser gewaschen wurden. Die Analyse bestätigte das Vorliegen von Uramil.

0,1357 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1672 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_5O_3N_3$:	Gefunden:
C	33,57	33,61 %
H	3,50	3,19 „.

Das Filtrat enthielt nach der intensiven Blaufärbung auf Zugabe von Eisenvitriollösung reichliche Mengen von Alloxan Baryumoxydhydrat zeigte durch das Entstehen eines geringen violetten Niederschlags die Anwesenheit von Alloxantin an.

---

[1]) Amer. chem. J. 31, 676 (1904).

Purpursäure.

Über die Isolierung einer salmiakhaltigen Purpursäure durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine Suspension durch feinstes Seidensieb gebeutelten Murexids in wasserfreier Essigsäure ist früher schon berichtet worden.[1])

Wir geben nachstehend die vollständige Analyse des im Wasserstoffstrom bei 60° getrockneten Produktes.

0,1546 g Substanz gaben 0,1338 g AgCl, entsprechend 0,0427 g NH_4Cl oder 27,62 %.

0,1670 g Substanz, bestehend aus 0,0461 g NH_4Cl und 0,1209 g Purpursäure, gaben 0,1591 g CO_2 und 0,0499 g — 0,0310 g = 0,0189 g H_2O.

N-Bestimmung nach Kjeldahl.

Angewandte Substanz 0,1537 g (bestehend aus 0,0424 g NH_4Cl und 0,1113 g Purpursäure).

Vorgelegt wurden 50 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 = 0,2450 g.

Zum Zurücktitrieren wurden gebraucht:

21,3 ccm $^1/_{10}$-KOH entsprechend 0,1044 g H_2SO_4.

Demnach zur Neutralisation des entwässerten NH_3 verwendet:

0,2450 g — 0,1044 g = 0,1406 g H_2SO_4.

Diese entsprechen 0,0402 g N.

0,0424 g NH_4Cl entwickeln 0,0111 g N.

0,1113 g Purpursäure entwickeln demnach 0,0402 — 0,0111 = 0,0291 g N.

	Berechnet für $C_8H_5O_6N_5$:	Gefunden:
C	35,96	35,89 %
H	1,87	1,74 „
N	26,23	26,14 „

Die freie Purpursäure stellt ein rotorangefarbenes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen schon bei 110° dunkel färbt. In Eisessig ist sie schwer, in absolutem Alkohol etwas leichter mit gelber Farbe löslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton unlöslich. Mit organischen Basen wie Methylamin, Äthylamin, Pyridin, Chinolin, Anilin vereinigt sie sich zu wasserlöslichen Salzen, deren Isolierung so lange mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist, als die Purpursäure nicht frei von Chlorammon erhalten werden kann.

---

[1]) Ber. 37, 2686 (1904).

Übergießt man die chlorammonhaltige Purpursäure mit Wasser, so löst sie sich zu einem sehr kleinen Teile mit violettroter Farbe unter geringer Bildung von purpursaurem Ammon. Nach kurzem Stehen verschwindet dieselbe und es ist neben Salmiak lediglich Alloxan und Uramil nachweisbar.

Die Menge dieser Spaltungsprodukte wurde in folgender Weise ermittelt. 1 g der mit Chlorammon gemischten, bei 60° getrockneten 72,38 prozent. Purpursäure wurde mit 20 ccm Wasser einige Zeit stehen gelassen. Die rotorange Farbe verschwand sofort, zugleich traten an die Stelle der Purpursäure farblose, seidenglänzende Nädelchen von Uramil. Dieselben wurden abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ihre Menge betrug 0,3801 g. Im Filtrat wurde mittels Schwefelwasserstoff das Alloxan zu Alloxantin reduziert und vom ausgeschiedenen Schwefel durch Umkristallisieren befreit. Die Menge des Alloxantins betrug 0,3912 g. In der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit war Alloxantin auch nicht in Spuren nachweisbar.

100 Teile reiner Purpursäure wurden somit gespalten in
52,51 Teile Uramil und 53,69 Teile Alloxan.

Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Purpursäure}}{C_8H_5O_6N_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Uramil}}{C_4H_5O_3N_3} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2O_4N_2}$$

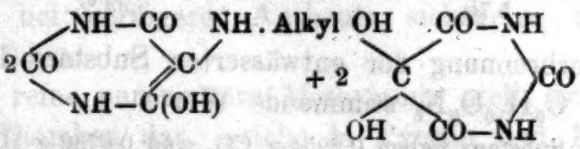
liefern 100 Teile Purpursäure
53,56 Teile Uramil und 53,18 Teile Alloxan.

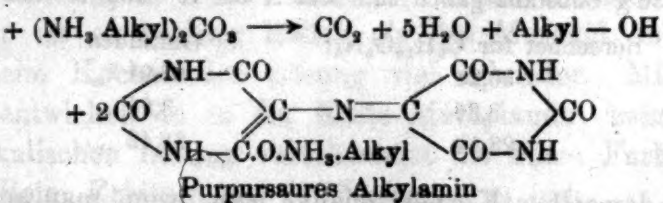
Hiermit ist die glatte Spaltung der Purpursäure in gleiche Moleküle Uramil und Alloxan erwiesen.

Wie aus obigem hervorgeht, ist es uns nicht gelungen, aus Murexid reine Purpursäure zu erhalten. Mit Berücksichtigung der Tatsache, daß salzsaures Äthylamin in absolutem Alkohol leicht löslich ist, haben wir versucht, aus dem im folgenden zu schildernden purpursauren Äthylamin, welches im Eisessig suspendiert wurde, durch Zerlegung mit trocknem Salzsäuregas und Weglösen des gebildeten salzsauren Äthylamins aus dem rotorangefarbenen Niederschlag mittels absolutem Alkohol bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit reine Purpursäure zu erhalten. Obgleich dieser Versuch mehrfach wiederholt und das Auswaschen mit großen Mengen wasserfreiem Alkohol vorgenommen wurde, ist es uns dennoch nicht geglückt, ein chlorfreies Produkt zu erhalten, so daß das Problem der Isolierung reiner Purpursäure als noch nicht gelöst zu betrachten ist.

Alkylaminpurpurate.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, festzustellen, welche Verbindungen sich bilden würden, wenn man bei der Murexiddarstellung aus Alloxantin, Alloxan und Ammonkarbonat bezw. aus Alloxan, Ammoniumacetat und Ammoniumkarbonat, die Ammoniumsalze durch die entsprechenden Alkylaminsalze ersetzte. Es zeigte sich, daß in diesem Falle Alkylaminsalze der Purpursäure entstehen. Ihre Bildung aus Alloxan, Alloxantin und kohlensaurem Alkylamin kann in der Weise erklärt werden, daß man annimmt, Dialursäure (aus Alloxantin) setze sich mit Alkylamin zu 7-Alkyluramil um, welches mit Alloxan nach der Gleichung





zu purpursaurem Alkylamin zusammentrete. Freilich müsste in diesem Falle Alkylalkohol auftreten, den nachzuweisen uns aber nicht möglich war. Nach Abspaltung des Alkyls würde der mit diesem im 7-Alkyluramil verbundene Stickstoff die Verkettung mit dem Alloxanrest übernehmen.

Purpursaures Methylamin.

Werden 1 g Alloxantin und 1,7 g Alloxan in einer Reibschale mit wenig Wasser fein zerrieben und dann mit so viel Wasser erhitzt, daß gerade Lösung eingetreten ist, wozu 25 ccm nötig sind, so entsteht auf Zugabe von 5 ccm einer mit Kohlensäure in der Kälte gesättigten 33 prozent. Methylaminlösung eine tiefrote Färbung. Beim längeren Stehenlassen schieden sich zuerst kleine, mikroskopische, rhombische Kristalle von roter Farbe ab. Später kristallisierten größere, grünschimmernde, an das Murexid erinnernde Rhomben aus. Ein

Umkristallisieren derselben gelang nicht. Durch Wasser, in welchem die Substanz löslich ist, wird sie beim Erhitzen zersetzt. Sammelt man die zuletzt auftretenden größeren Kristalle und wäscht sie mit Alkohol und Äther aus, so erhält man ein analysenreines Produkt. Ausbeute 0,4 g. Diese Verbindung ist purpursaures Methylamin.

Es hat lufttrocken die Zusammensetzung

$$C_9H_{10}O_6N_6 + H_2O.$$

Beim Erhitzen auf 110° verliert es die einem Molekül entsprechende Menge Kristallwasser.

0,1365 g Substanz verloren 0,0081 g.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,70	5,93 %.

Die Verbrennung der entwässerten Substanz lieferte auf die Formel $C_9H_{10}O_6N_6$ stimmende Werte.

0,2237 g Substanz gaben 0,2954 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.
0,1436 g Substanz gaben 35,8 ccm N bei 19° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_6N_6$:	Gefunden:
C	36,24	36,01 %
H	3,36	3,66 „
N	28,19	28,42 „.

Zu demselben Körper gelangt man, wenn man analog der Darstellung des Murexids nach Piloty arbeitet.

Hiernach wurden in einer Schale 25 g Methylaminacetat mit 100 ccm Wasser versetzt und auf 70° erwärmt, dazu wurden 15 ccm mit Kohlensäure gesättigte, 10 prozent. Methylaminlösung gefügt. Anderseits wurden 5 g Alloxantin in 200 ccm siedendem Wasser gelöst, worauf die etwa 80° heiße Lösung unter kräftigem Umrühren in die Lösung der Methylaminsalze gegossen wurde. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung färbte sich das Gemisch tief violett, und nach einigem Stehen kristallisierte das Methylaminsalz in kleinen, sich zu Boden setzenden Kristallen aus. Sie wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Produkt ist nicht einheitlich, es ist mit farblosen Nädelchen durchsetzt, welche wahrscheinlich 7-Methyluramil sind. Dies würde auch das unbefriedigende Ergebnis der Analyse erklären. Die Ausbeute betrug 2,4 g = 56 % der Theorie.

0,1921 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2607 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

0,1315 g Substanz gaben 32,1 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_6$:	Gefunden:
C	36,24	37,02 %
H	3,36	3,93 „
N	28,19	27,75 „.

Bei dieser Methode muß peinlich darauf gesehen werden, daß das Methylaminacetat neutral reagiert, denn die Bildung von purpursaurem Methylamin wird ebensowohl durch die Gegenwart freier Säuren, wie durch diejenige überschüssigen Ammoniaks verhindert. Sie liefert eine bessere Ausbeute, aber ein weniger reines Produkt, während die zuerst geschilderte Methode bei geringerer Ausbeute sicher zu einem reinen Produkt führt.

Das reine purpursaure Methylamin stellt grünlich schimmernde Rhomben dar, welche in Pyridin und Methylalkohol schwer löslich, in Äther, Alkohol, Benzol unlöslich sind. In Wasser ist es leichter löslich als das Murexid und zersetzt sich beim Kochen der Lösung viel schneller. Mit Natronlauge entwickelt es in der Kälte Methylamin, beim Kochen der alkalischen Lösung verschwindet die blaue Farbe allmählich. Beim Erhitzen auf 210° zersetzt es sich.

Die Spaltung des purpursauren Methylamins durch Wasser oder Säuren vollzieht sich viel schneller als bei dem Murexid. Erhitzt man das reine Produkt nur kurze Zeit mit Wasser, so kristallisiert beim Erkalten neben unverändertem Purpurat ein farbloser Körper aus. Schneller vollzieht sich die Zersetzung, wenn man die heiße Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Aus der farblosen Lösung scheiden sich dann bald Nädelchen ab. Beim Auswaschen derselben mit heißem Wasser und Alkohol nahm deren Menge wesentlich ab. Nach der Analyse liegt 7-Methyluramil vor.

0,1473 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2053 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

0,1324 g Substanz gaben 31,3 ccm N bei 21° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_7O_3N_3$:	Gefunden:
C	38,22	38,02 %
H	4,46	4,60 „
N	26,75	26,61 „.

In der Mutterlauge konnte mit Baryumoxydhydrat Alloxantin, mit Ferrosalzlösung Alloxan nachgewiesen werden. Auf Zusatz von Natronlauge entwickelte sich Methylamin. Der Versuch, diese Spaltung quantitativ durchzuführen, scheiterte an der Schwierigkeit der Trennung des Alloxantins und 7-Methyluramils, die beide ungefähr gleiche Löslichkeitsverhältnisse haben. Es darf aber als erwiesen gelten, daß das purpursaure Methylamin eine dem Murexid analoge Spaltung erleidet, nämlich in 7-Methyluramil, Alloxan, Methylamin und Alloxantin.

Purpursaures Äthylamin.

Das purpursaure Äthylamin entsteht wie das Methylaminsalz durch Mischen einer konzentrierten Lösung von 1 g Alloxantin und 1,7 g Alloxan mit 5 ccm einer mit Kohlensäure gesättigten 33 prozent. Äthylaminlösung bei 80°. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich tiefrot und scheidet bei mehrstündigem Stehen das Purpurat in roten Prismen aus. Dasselbe ist nach dem Waschen mit Alkohol und Äther analysenrein. Ausbeute 1,2 g = 30 % der Theorie. Es kristallisiert ebenfalls mit einem Molekül Wasser, welches es beim Erhitzen auf 110° verliert.

0,1373 g Substanz gaben 0,0080 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6N_6 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,45	5,82 %.

0,1731 g Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0,2419 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

0,1293 g Substanz gaben 30,7 ccm N bei 19° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6N_6$:	Gefunden:
C	38,46	38,11 %
H	3,85	3,72 „
N	26,92	27,12 „.

Dasselbe Salz entsteht beim Vermischen einer 70° warmen Lösung von 25 g neutralem essigsaurem Äthylamin und 15 ccm 10 prozent. kohlensaurem Äthylamin in 100 ccm Wasser mit einer 80° warmen Lösung von 5 g Alloxantin in 200 ccm Wasser. Das Purpurat kristallisiert allmählich in roten Prismen aus. Die Ausbeute beträgt 3 g = 63 % der Theorie.

Das reine purpursaure Äthylamin bildet grünschimmernde Prismen. In Pyridin ist es schwer löslich, in Äther, Alkohol,

Aceton unlöslich. Von kaltem Wasser wird es schwer, von heißem leicht gelöst. Mit Natronlauge entwickelt es Äthylamin. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 205°. Die Spaltung durch Wasser und Säuren vollzieht sich analog derjenigen des Methylaminpurpurats. Beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure entsteht 7-Äthyluramil, Alloxan, Äthylamin und wenig Alloxantin. Ersteres scheidet sich in sechsseitigen Tafeln, frei von Alloxantin, aus und kann durch Waschen mit heißem Wasser, Alkohol und Äther in reinem Zustande erhalten werden.

0,1412 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2188 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

0,1735 g Substanz gaben 37,8 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_9O_3N_3$:	Gefunden:
C	42,11	42,26 %
H	5,26	5,01 „
N	24,56	24,51 „.

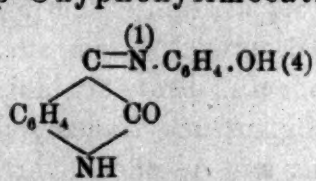
Die Identifizierung der anderen Spaltungsprodukte geschah wie beim Methylaminsalz.

Ein Versuch, das purpursaure Benzylamin nach obigen Methoden herzustellen, mißlang. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zwar tiefrot, doch konnte ein farbiges kristallinisches Produkt daraus nicht gewonnen werden.

Kondensationsprodukte des Isatins mit p-Amidophenol, p-Amidodimethylanilin und p-Phenylendiamin.

Die durch Wechselwirkung des Isatins mit obigen drei Basen entstehenden Imesatine sind metallglänzende, gelbrote bezw. rubinrote Körper.

p-Oxyphenylimesatin,



Zu dessen Darstellung wurden äquimolekulare Mengen Isatin (2 g) und salzsaures p-Amidophenol (2 g) in siedendem

Alkohol gelöst und mit 1,9 g kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Alsbald schieden sich rote Prismen aus, welche in einer Gesamtausbeute von 2,7 g = 75 % der theoretischen erhalten wurden. Dieselben wurden aus Alkohol umkristallisiert und zur Analyse bei 110° getrocknet. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,1347 g Substanz gaben 0,3472 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
0,1634 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 18° und 752 mm Druck.

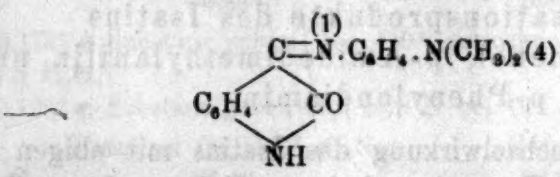
	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
C	70,60	70,30 %
H	4,20	4,14 „
N	11,77	11,54 „.

In Wasser ist das Oxyphenylimesatin unlöslich, in Pyridin leicht, in Toluol, Methylalkohol, Chloroform, Essigäther schwerlöslich, in Benzol unlöslich. In Alkalien löst es sich mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es leicht in Isatin und p-Amidophenol gespalten, welch ersteres auskristallisiert.

0,1437 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,3449 g CO_2 und 0,0457 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_5O_2N$:	Gefunden:
C	65,31	65,46 %
H	3,40	3,53 „.

Dimethyl-p-amidophenylimesatin,



Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von 2 g Isatin (1 Mol.) mit der alkoholisch-wäßrigen Lösung von 2,3 g schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin (1 Mol.) bei Siedehitze und Hinzufügen von 2,8 g kristallisiertem Natriumacetat schied sich momentan schwefelsaures Natrium aus, von welchem abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat kristallisierten beim langsamen Erkalten metallglänzende Nadeln, die lebhaft an das Murexid erinnern. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt wog 3,3 g. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 % der theoretischen. Schmelzp. 215°.

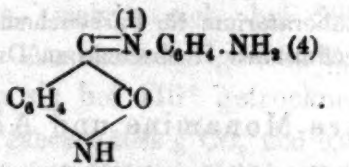
0,1437 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,3807 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.

0,1615 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 22° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}ON_3$:	Gefunden:
C	72,45	72,26 %
H	5,66	5,73 „
N	15,85	16,09 „.

Das Dimethyl-p-amidophenylimesatin ist unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich leicht, in Pyridin und Methylalkohol schwer, in Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther ist es unlöslich. Von kalter Natronlauge wird es nicht verändert, beim Erwärmen zersetzt es sich in p-Amidodimethylanilin und Isatin. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet es sich in dieselben Komponenten.

p-Amidophenylimesatin,



Je ein Molekülgewicht Isatin und salzsaures p-Phenylendiamin, z. B. 2 und 2,4 g, wurden in verdünntem Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung 3,9 g Natriumacetat gefügt. Es trat sofort intensive Rotfärbung ein und nach einiger Zeit schieden sich rotbraune Nadeln aus. Ausbeute 1,6 g = 50 % der Theorie. Dieser Körper wurde aus Pyridin umkristallisiert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

0,1147 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2986 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.

0,1734 g Substanz gaben 27,0 ccm N bei 20° und 161 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
C	70,89	71,00 %
H	4,64	4,32 „
N	17,72	17,80 „.

In Wasser ist das p-Amidophenylimesatin unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton sehr schwer löslich, in Pyridin leicht löslich. In Natronlauge löst es sich mit roter,

in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt es sich in Isatin und salzsaures p-Phenylendiamin.

Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Isatin auf ein Molekül salzsaures p-Phenylendiamin enstand ebenfalls ausschließlich p-Amidophenylimesatin.

Über die Einwirkung primärer Amine auf Alloxantin;

von

Richard Möhlau und **Hans Litter.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

A. Primäre Monamine und Alloxantin.

1. Dibarbiturylalkylamine.

Die Dibarbiturylalkylamine gehören einer Gruppe von Körpern an, in deren Molekül der Stickstoff zwei seiner Affinitäten gegen zwei Barbitursäurereste, die dritte gegen ein Alkyl oder ein Aryl absättigt. Ihre Bildung vollzieht sich durch Wechselwirkung von Alloxantin oder Dialursäure mit den salzsauren Salzen primärer Monamine.

Sie erklärt sich folgendermaßen: Zunächst reagieren gleiche Moleküle Dialursäure und Amidoverbindung miteinander, um ein Alkyluramil entstehen zu lassen.

$$C_4H_2O_3N_2.OH + H_2N.Alkyl \longrightarrow H_2O + C_4H_2O_3N_2.NH.Alkyl.$$

Ist dieses bei der Reaktionstemperatur löslich, so wirkt es auf ein zweites Molekül Dialursäure ein, um ein Dibarbiturylalkylamin zu bilden.

$$C_4H_2O_3N_2.NH.Alkyl + C_4H_2O_3N_2.OH \longrightarrow (C_4H_2O_3N_2)_2N.Alkyl + H_2O.$$

Das neben Dialursäure bei der Spaltung des Alloxantins entstehende Alloxan nimmt an der Reaktion nicht teil.

Die Dibarbiturylalkylamine sind farblos und besitzen sauren Charakter. Sie lösen sich leicht in Alkalikarbonatlösung und verdünnter Alkalilauge, wobei sie zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome eines Alkalimetalls ersetzen. Beim Kochen mit Alkalilauge werden sie in Dialursäure und Alkylamin gespalten. Diese Spaltung vollzieht sich bei den Dibarbiturylarylverbindungen bedeutend schwerer als bei den entsprechenden Alphylkörpern.

Dibarbiturylmethylamin, $(C_4H_3O_3N_2)_2N.CH_3$.

Werden 5 g Alloxantin und 5 g salzsaures Methylamin, in 50 ccm Wasser gelöst, zwei Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten aus der klaren Lösung gelbliche Kristalle ab, die weder die Farbenreaktion des Alloxantins noch des Alloxans zeigen. Nach dem Umlösen aus Wasser bilden sie durchsichtige, rhombische Kristalle, welche sich bei 280° unter Gasentwickelung zersetzen. Ausbeute 2,3 g = 96% der theoretischen. Zur Analyse wurden sie bei 110° getrocknet.

0,1496 g Substanz gaben 0,2089 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.
0,1414 g Substanz gaben 30,6 ccm N bei 20° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9O_6N_5$:	Gefunden:
C	38,17	38,09 %
H	3,18	3,16 „
N	24,73	24,63 „.

Das Dibarbiturylmethylamin ist wenig löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser. In Alkohol, Benzol, Aceton ist es unlöslich. Es besitzt stark sauren Charakter, da seine wässrige Lösung blaues Lackmuspapier rötet, und es in verdünnten Alkalien sehr leicht löslich ist.

Ein Dinatriumsalz erhält man, wenn man es unter schwachem Erwärmen in Alkalien löst und diese Lösung entweder langsam erkalten läßt, oder sie vorsichtig mit Alkohol versetzt. Dasselbe stellt gut ausgebildete Kristalle dar, die mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 150° getrocknet wurden.

0,1536 g Substanz gaben 0,0650 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_9H_7O_6N_5Na_2$:	Gefunden:
Na	14,07	13,71 %.

Die Menge des neben dem Barbiturylkörper in der Mutterlauge befindlichen Alloxans betrug als Alloxantin gewogen 2,25 g. Die Theorie verlangt 2,5 g Alloxantin. Die Reaktion ist also nahezu quantitativ verlaufen. Beim Kochen mit 10 proz. Natronlauge entwickelt das Dibarbiturylmethylamin Methylamin. Setzt man das Kochen so lange fort, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert, so kann man mit Alkohol das Natriumsalz der Dialursäure fällen. Die daraus gewonnene Dialursäure lieferte folgende Werte:

0,1347 g Substanz gaben 0,1631 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4O_4N_2$:	Gefunden:
C	33,33	33,02 %
H	2,78	2,90 „.

Zum Dibarbiturylmethylamin konnte man auch gelangen, wenn man Dialursäure einerseits auf salzsaures Methylamin, anderseits auf 7-Methyluramil einwirken ließ. Nach dem ersten Verfahren entsteht es leicht. Nach der zweiten Methode ist es der Schwerlöslichkeit des 7-Methyluramils halber nicht erhaltbar.

2,5 g Dialursäure wurden mit 5 g salzsaurem Methylamin und 50 ccm Wasser zwei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich rhombische Kristalle aus, die aus Wasser umgelöst und nach dem Trocknen bei 105° analysiert wurden.

0,1134 g Substanz gaben 0,1580 g CO_2 und 0,0347 g H_2O.
0,1138 g Substanz gaben 24,4 ccm N bei 17° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_9O_6N_5$:	Gefunden:
C	38,17	38,02 %
H	3,18	3,40 „
N	24,73	24,78 „.

Weder die mit frisch gefälltem Silberoxyd noch die mit Bleisuperoxyd versetzte Lösung nahm auf Zugabe von Ammoniak eine murexidartige Färbung an, welche ein Hinweis auf die Bildung von methylpurpursaurem Ammon gewesen wäre.

Dibarbituryläthylamin, $(C_4H_3O_3N_2)_2N.C_2H_5$.

Das Dibarbituryläthylamin wurde analog dem Methylkörper erhalten. Aus der klaren Reaktionsflüssigkeit schieden sich beim Erkalten rhombische Kristalle ab, die von etwas

beigemengtem Alloxantin durch Umlösen aus warmem Wasser befreit wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 29% der theoretischen.

0,1545 g Substanz gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,1325 g Substanz gaben 27,3 ccm N bei 17° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N_5$:	Gefunden:
C	40,40	40,23 %
H	3,70	3,52 „
N	23,57	23,79 „.

Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich, färbt sich beim Erhitzen auf 235° rot, ist jedoch bei 300° noch nicht völlig zersetzt. Seine wässrige Lösung reagiert sauer. Wird es in wenig angewärmter Natronlauge gelöst, so kristallisiert beim Erkalten ein Dinatriumsalz in gut ausgebildeten Nadeln aus, welche mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Bei 110° getrocknet ist es wasserfrei.

0,1453 g Substanz gaben 0,0588 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_9O_6N_5Na_2$:	Gefunden:
Na	13,49	13,12 %.

Durch kochende 10prozent. Natronlauge wird es in Äthylamin und Dialursäure gespalten, dessen Natriumsalz aus der Lösung durch Alkohol gefällt wird. Das Dibarbituryläthylamin wird auch aus Dialursäure und salzsaurem Äthylamin erhalten. Der Versuch, es aus 7-Äthyluramil und Dialursäure darzustellen, scheiterte an der Schwerlöslichkeit des Uramilkörpers.

Dibarbiturylphenylamin, $(C_4H_3O_3N_2)_2N.C_6H_5$.

Dieser Körper entsteht beim Kochen einer Lösung gleicher Teile salzsauren Anilins und Alloxantins in der 10fachen Gewichtsmenge Wasser am Rückflußkühler. Es trat zuerst vollkommen klare Lösung ein, aus welcher sich nach einer halben Stunde grünliche Nädelchen ausschieden. Nach zweistündigem Erhitzen wurde der Versuch unterbrochen. Seiner außerordentlichen Schwerlöslichkeit halber konnte der Niederschlag nur dadurch gereinigt werden, daß man ihn in warmer, sehr verdünnter Natronlauge löste und durch langsame Zugabe von Salzsäure wieder ausfällte. Der Körper stellt weiße gekreuzte

Nadeln dar, die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Ausbeute 20% der theoretischen.

0,1131 g Substanz gaben 0,2004 g CO_2 und 0,0336 g H_2O.
0,1365 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 20° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_6N_5$:	Gefunden:
C	48,70	48,32 %
H	3,19	3,30 „
N	20,29	20,45 „.

Er ist sehr schwer löslich in Wasser und Eisessig und fällt aus dieser Lösung in schwach kristallinischer Form wieder aus. In den sonstigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Beim längeren Liegen an der Luft oxydiert er sich oberflächlich und nimmt eine schmutzig grüne Farbe an. Beim Erhitzen färbt er sich bei 240° blau und läßt bei höherer Temperatur bis zu 300° eine weitere Veränderung nicht recht erkennen. In kalter Natronlauge löst er sich leicht auf. Ein kristallinisches Natriumsalz war indessen nicht isolierbar. Durch kochende 10prozent. Natronlauge wird er sehr langsam in Anilin und Dialursäure gespalten.

Dibarbituryl-α-naphtylamin, $(C_4H_3O_3N_2)_2N.C_{10}H_7$.
(α)

Das Dibarbituryl-α-naphtylamin entsteht in analoger Weise aus Alloxantin und salzsaurem α-Naphtylamin in einer Ausbeute von 29% der theoretischen. Alle Versuche, es kristallinisch zu erhalten, schlugen fehl, da es in keinem indifferenten Lösungsmittel löslich ist. Auch aus seinem gut kristallisierenden Natriumsalz konnte es nicht kristallinisch erhalten werden. Zur Analyse wurde es mit Wasser ausgekocht und bei 105° getrocknet.

0,1424 g Substanz gaben 0,2818 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
0,1187 g Substanz gaben 17,1 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_5$:	Gefunden:
C	54,68	53,97 %
H	3,29	3,01 „
N	17,72	17,14 „.

Es zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 260°. Beim Abkühlen seiner Lösung in heißer verdünnter Natronlauge kristallisiert ein Dinatriumsalz in glänzenden Blättchen aus.

Dasselbe wurde aus heißem Wasser umgelöst, mit kaltem Wasser gewaschen und analysiert.

0,1563 g Substanz gaben 0,0493 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_6N_5Na_2$:	Gefunden:
Na	10,48	10,21 %.

Kochende 10prozent. Natronlauge spaltet α-Naphtylamin nur sehr allmählich aus der Verbindung ab.

Dibarbituryl-β-naphtylamin, $(C_4H_3O_3N_2)_2N.C_{10}H_7$.
(β)

Bei der analogen Darstellung dieser Verbindung ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch nur eine halbe Stunde lang zu erhitzen, da sich das ausgeschiedene Produkt durch längeres Erwärmen immer dunkler färbt. Zur Reinigung wurde es in warmer verdünnter Natronlauge gelöst, aus welcher beim Erkalten ein Dinatriumsalz in seidenglänzenden Blättchen ausfiel. Dasselbe wurde in heißem Wasser gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Salzsäure übersättigt. Auf diese Weise wurde das Dibarbituryl-β-naphtylamin in einer Ausbeute von 33% der theoretischen in farblosen Nadeln erhalten, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Trocknen bei 105° oberflächlich dunkel färben. Diese, wenn auch geringe Veränderung ist auf das Resultat der Analyse nicht ohne Einfluß.

0,1443 g Substanz gaben 0,2910 g CO_2 und 0,0443 g H_2O.
0,1443 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}O_6N_5$:	Gefunden:
C	54,68	55,00 %
H	3,29	3,34 „
N	17,72	17,28 „.

Der Körper zersetzt sich bei 260° unter Gasentwicklung und ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Sein Dinatriumsalz kristallisiert aus heißem Wasser in großen Blättchen aus, welche zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

0,1375 g Substanz gaben 0,0438 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_6N_5Na_2$:	Gefunden:
Na	10,48	10,32 %.

2. Uramile.

Die Einwirkung von Benzylamin und β-Phenyläthylamin auf Alloxantin ergab statt der erwarteten Dibarbiturylverbindungen Benzyluramil bezw. Phenyläthyluramil, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung gleicher Moleküle dieser Basen und Dialursäure verdanken und durch ihre Unlöslichkeit sich dem Angriff eines weiteren Dialursäuremoleküls entziehen.

Benzyluramil, $C_4H_3O_3N_2.NH.CH_2.C_6H_5$.

Läßt man die Lösung gleicher Teile von Alloxantin und salzsaurem Benzylamin in der 10fachen Menge Wasser am Rückflußkühler kochen, so scheiden sich bald reichliche Kristalle ab, die nach zweistündigem Erhitzen abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen wurden. Das Filtrat enthielt Alloxan. Das aus konzentrierter Salzsäure umkristallisierte Produkt wurde nach dem Trocknen bei 105° analysiert.

0,1283 g Substanz gaben 0,2656 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.
0,1354 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 21° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
C	56,65	56,46 %
H	4,72	4,80 „
N	18,03	18,11 „.

Es kristallisiert aus heißem Eisessig, in welchem es leicht löslich ist, in Nadeln. In Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform ist es unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 280°. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, da es sich in der Wärme in konzentrierter Salzsäure löst, um beim Erkalten der Lösung in gekreuzten Prismen wieder auszukristallisieren. Anderseits hat es ausgeprägten sauren Charakter, den es in der Bildung eines Dinatriumsalzes bekundet. Dasselbe kristallisiert aus der Lösung in 10prozent. Natronlauge auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol in vierseitigen Prismen. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,1673 g Substanz gaben 0,0862 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{11}H_9O_3N_3Na_2$:	Gefunden:
Na	16,61	16,71 %.

Wird das Benzyluramil längere Zeit mit Natronlauge gekocht, so entweicht Benzylamin. Die Zerlegung erfolgt sehr langsam, da nach dreistündigem Kochen der größte Teil des Benzyluramils beim Ansäuern der Lösung wieder ausfiel.

Phenyläthyluramil, $C_4H_3O_3N_2.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Läßt man gleiche Teile von Alloxantin und salzsaurem β-Phenyläthylamin, in der 10fachen Menge Wasser gelöst, eine halbe Stunde bei Siedehitze einwirken, so scheiden sich derbe Prismen ab, die abgesaugt und mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde die Verbindung in konzentrierter Salzsäure gelöst. Beim langsamen Verdünnen dieser Lösung mit Wasser fällt das Phenyläthyluramil in Prismen aus. Es schmilzt oberhalb 300°. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,1332 g Substanz gaben 0,2839 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1343 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 19° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N_3$:	Gefunden:
C	58,30	58,12 %
H	5,26	5,06 „
N	17,00	17,24 „.

In den üblichen organischen Solventien mit Ausnahme des Eisessigs ist es unlöslich. In seinen schwach basischen Eigenschaften ähnelt es dem Benzyluramil. Obwohl es in Natriumkarbonatlösung und Natronlauge leicht löslich ist, konnte ein Natriumsalz aus dieser Lösung durch Alkohol nur in amorphen Flocken abgeschieden werden. Durch kochende Natronlauge wird es ziemlich leicht in Phenyläthylamin und Dialursäure gespalten.

B. Primäre Diamine und Alloxantin.

Während primäre Monamine mit Alloxantin stets in dem Sinne reagieren, daß das wasserstoffreichere Spaltungsprodukt desselben, die Dialursäure, mit ihnen in Wechselwirkung tritt, hängt die Reaktionsweise primärer Diamine von ihrer Konstitution ab.

Eine aliphatische Diamidoverbindung wie der Harnstoff wirkt mit seinen beiden Amidogruppen auf zwei Moleküle Dialursäure ein, um Dibarbiturylharnstoff zu bilden.

Primäre aromatische Diamine entnehmen dem Alloxantin entweder die Dialursäure oder das Alloxan, um damit zu reagieren. Das o-Phenylendiamin bildet mit Alloxan das Alloxazin, wie Kühling gezeigt hat. Das m-Phenylendiamin reagiert zwar auch mit Alloxantin, das resultierende Produkt konnte aber in keinem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden, so daß es zweifelhaft bleibt, ob es sich mit Dialursäure oder Alloxan kondensiert. m-Toluylendiamin lieferte kein besseres Resultat. Das p-Phenylendiamin kondensiert sich bei der Einwirkung auf Alloxantin mit Alloxan zu einem blauen Farbkörper, welcher durch Vereinigung eines Moleküls p-Phenylendiamin mit zwei Molekülen Alloxan zustande kommt, dessen Entstehung aber auch durch Wechselwirkung zweier Moleküle Dialursäure mit einem Molekül p-Phenylendiamin und Oxydation der gebildeten Leukoverbindung durch Alloxan zum Farbkörper gedacht werden kann. Denn p-Toluylendiamin setzt sich unter den gleichen Bedingungen mit Dialursäure zu dem farblosen Dibarbituryl-p-toluylendiamin um, welches durch Oxydation in einen, dem eben erwähnten blauen vermutlich homologen Farbkörper übergeht.

Wie das p-Toluylendiamin reagiert mit Alloxantin auch das Benzidin.

Dibarbiturylharnstoff $C_4H_3O_3N_2.NH.CO.NH.C_4H_3O_3N_2$.

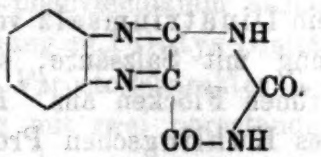
Erhitzt man ein Gemisch von 5 g Alloxantin, 2,3 g Harnstoff, 7,3 g konzentrierter Salzsäure (37 prozent.) und 50 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden, so tritt bald Lösung ein. Wird das Erhitzen zwei Stunden lang hindurch fortgesetzt, so scheiden sich beim Erkalten lanzenförmige Kristalle ab, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Ausbeute 0,7 g. Der Körper wurde zur Analyse bei 110° getrocknet. Er zersetzt sich erst oberhalb 300°.

0,1365 g Substanz gaben 0,1747 g CO_2 und 0,0284 g H_2O.
0,1121 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 20° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_9H_8O_7N_6$:	Gefunden:
C	34,62	34,91 %
H	2,56	2,31 „
N	26,92	27,04 „.

In kaltem Wasser ist er nicht, in heißem Wasser aber leicht löslich, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform. Er hat sauren Charakter, denn er löst sich in wäßrigem kohlensaurem Natrium und in Alkalien leicht auf. Die Lösung entwickelt beim Kochen allmählich Ammoniak.

Alloxazin,



Diese Verbindung ist von Kühling[1]) durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Alloxan bezw. Alloxantin und salzsaurem o-Phenylendiamin in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhalten und als Alloxazin beschrieben worden. Nach ihm bildet dies ein aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehendes gelbes Pulver, welches in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist, welches sich in wäßrigen kohlensauren Alkalien löst und durch Mineralsäure aus diesen Lösungen wieder gefällt wird. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen. Über 300° tritt Zersetzung ein.

Genau die gleichen Eigenschaften besitzt die von uns durch Kochen einer Lösung gleicher Teile von Alloxantin und salzsaurem o-Phenylendiamin dargestellte Verbindung, nur ist letztere nicht gelb, sondern graugrün farbig.

Sie lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0,1372 g Substanz gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0362 g H_2O.
0,1312 g Substanz gaben 30,9 ccm N bei 22° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_2N_4$:	Gefunden:
C	56,07	55,92 %
H	2,80	2,94 „
N	26,17	26,40 „.

Als wir das Alloxazin nach Kühlings Vorschrift herstellten, erhielten wir es gleichfalls als ein graugrünes Pulver.

Kühling reinigte sein Produkt durch Lösen in kohlensaurem Alkali und Ausfällen mit Salzsäure. Als wir die alkalische Lösung vorsichtig mit Salzsäure neutralisierten, fiel

[1]) Ber. 24, 2363 (1891).

ein gelbes Natriumsalz in feinen Nädelchen aus, welche abfiltriert, mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wurden. Nach dem Trocknen bei 110° wurde es analysiert.

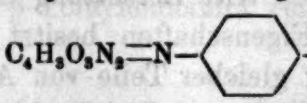
0,1734 g Substanz gaben 0,0936 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_4O_2N_4Na_2$:	Gefunden:
Na	17,79	17,49 %.

Es lag somit ein Dinatriumsalz vor. Übersättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Alloxazin in graugrünen Flocken aus. Hiernach dürfte sich die gelbe Farbe des Kühlingschen Produktes durch einen geringen Natriumgehalt erklären. Auffallend ist freilich, daß auch die Kondensationsprodukte aus Alloxan und m-p-Toluylendiamin sowie 1, 2-Naphtylendiamin als gelbe Pulver beschrieben werden.

Alloxantin und salzsaures m-Phenylendiamin reagieren unter Bildung eines dunkelbraunen bis schwarzen amorphen flockigen Niederschlags.

Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamin,



Ein sehr merkwürdiges Verhalten gegen Alloxantin zeigt das salzsaure p-Phenylendiamin. Erhitzt man die Mischung von je 5 g dieser beiden Körper mit 50 ccm Wasser am Rückflußkühler, so erfüllt sich die Flüssigkeit bald mit blauen Nädelchen, welche grünen Oberflächenglanz besitzen. Sie wurden abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 5,3 g. Die Mutterlauge enthält nur ganz wenig Alloxan sowie Alloxantin. Der Farbkörper löst sich weder in organischen Solventien, noch in verdünnten Mineralsäuren. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe. In ätzenden und kohlensauren Alkalien ist er ebenfalls mit blauvioletter Farbe löslich. Da es nicht möglich war, ihn durch Umkristallisieren zu reinigen, so wurde er nach dem Trocknen bei 110° direkt der Analyse unterworfen. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

0,1156 g Substanz gaben 0,1988 g CO_2 und 0,0234 g H_2O.
0,1413 g Substanz gaben 29,3 ccm N bei 19° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_6N_6$:	Gefunden:
C	47,19	46,91 %
H	2,25	2,25 „
N	23,60	23,83 „.

Nach dem Ergebnis der Analyse ist der Körper als Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamin anzusprechen. Er steht somit in naher Beziehung zu Pilotys Dimethylureïdindoanilin[1]) und verdankt seinen Farbstoffcharakter den beiden chinoïden durch Doppelbindung mit zwei paraständigen Sickstoffatomen verknüpften Alloxanresten.

Gegen Salzsäure ist er sehr beständig, er wird weder von verdünnter, noch von konzentrierter Salzsäure in der Hitze verändert. Die blauviolette, ätzalkalische Lösung entfärbt sich beim Kochen. Beim Abkühlen kehrt nach einiger Zeit die blauviolette Farbe wieder. Wird die kochende alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich der Farbkörper wieder aus. Hiernach scheint er von wäßrigen Alkalien in der Wärme in Alloxan und p-Phenylendiamin gespalten zu werden. Die Spaltungsprodukte aber bilden ihn sehr leicht zurück.

Seine Entstehung erklärt sich durch die Annahme, daß sich zwei Moleküle Alloxan mit einem Molekül p-Phenylendiamin kondensiert haben. In der Tat bildet sich das Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamin in glatter Reaktion, wenn man die Alloxan und salzsaures p-Phenylendiamin in obigem Verhältnis enthaltende wäßrige Lösung kocht.

Es war aber auch denkbar, daß sich Dialursäure mit p-Phenylendiamin zu Dibarbituryl-p-phenylendiamin

$$C_4H_3O_3N_2.NH.C_6H_4.NH.C_4H_3O_3N_2$$

umsetzte, und daß letzteres durch Alloxan zum Farbkörper oxydiert wurde.

Erhitzt man äquivalente Mengen salzsaures p-Phenylendiamin und Dialursäure, z. B. 3 und 2,4 g mit 50 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden, so entsteht zuerst eine klare

[1]) Ann. Chem. 333, 37 (1904).

Lösung, die nach etwa $^1/_2$ Stunde gut ausgebildete, schwach bläulich gefärbte Kristalle abscheidet. Dieselben wurden heiß abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute 1,2 g. Dieser Körper ist unlöslich in allen organischen Solventien, in Natronlauge und Natriumkarbonat leicht löslich. In verdünnter Salzsäure löst er sich bei Siedehitze auf und fällt beim Erkalten in schön ausgebildeten, farblosen Rhomben wieder aus. Er wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

0,1237 g Substanz gaben 0,2106 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_6N_8$:	Gefunden:
C	46,66	46,43 %
H	3,33	3,38 „

Das hiernach vorliegende

Dibarbituryl-p-phenylendiamin

kann als Reduktionsprodukt des blauen Disanhydro alloxan-p-phenylendiamins aufgefaßt werden. Entstünde dieses Anhydroprodukt aus Alloxantin und p-Phenylendiamin über dieses Zwischenprodukt, so müßte dasselbe durch oxydierende Wirkung des Alloxans in den blauen Farbkörper überführbar sein.

Werden 1 g Dibarbituryl-p-phenylendiamin und 0,8 g Alloxan mit 25 ccm Wasser am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so gehen die farblosen Rhomben ganz allmählich in die blauen, durch den grünen Oberflächenglanz sich auszeichnenden Nadeln des Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamins über. Diese Oxydation vollzieht sich sehr langsam, so daß selbst nach sechsstündigem Kochen noch nicht alles Ausgangsmaterial in den Farbkörper übergeführt ist. Den Grund für diese Erscheinung hat man in der Schwerlöslichkeit des Dibarbiturylkörpers zu suchen. Bei der Darstellung des Anhydrokörpers aus Alloxantin und p-Phenylendiamin kann man sich dagegen den Dibarbiturylkörper in statu nascente denken, wobei die Oxydation mittels Alloxan sich natürlich viel leichter vollzieht.

Eine vollständige Oxydation dieses Leukoproduktes erreicht man leicht, wenn man es vorher in Lösung bringt.

0,5 g analysenreines Dibarbituryl-p-phenylendiamin wurden in 40 ccm 5 prozent. Ammoniak gelöst und in diese Lösung 3 Stunden lang Luft eingeleitet. Hierbei färbt sie sich nach und nach tiefblau und scheidet beim Neutralisieren mit Salzsäure den Farbkörper in blauen Flocken aus, die mit heißem Wasser gewaschen wurden. Ausbeute 0,4 g. Dieser Körper zeigt alle Eigenschaften des Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamins. Er ist unlöslich in organischen Solventien, in verdünnter sowohl wie in konzentrierter Salzsäure. In ätzenden und kohlensauren Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter Farbe. Auch gibt die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers mit dem zu erwartenden leidlich übereinstimmende Werte.

0,1402 g Substanz gaben 0,2437 g CO_2 und 0,0317 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_6N_6$:	Gefunden:
C	47,19	47,40 %
H	2,25	2,51 „ .

Das Disanhydro-alloxan-p-phenylendiamin entsteht also einmal aus Alloxan und p-Phenylendiamin direkt, das andere Mal durch Oxydation des Zwischenproduktes, des Dibarbituryl-p-phenylendiamins mittels Alloxan.

Die hohe Ausbeute an Farbkörper (5,3 g), die man aus je 5 g Alloxantin und p-Phenylendiamin erhält, sowie das gänzliche Fehlen von Alloxan und Alloxantin in der Mutterlauge, kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß beide oben angeführten Reaktionen nebeneinander verlaufen. Es muß sich dann das Alloxantin in Dialursäure und Alloxan spalten, ersteres bildet mit p-Phenylendiamin den Dibarbiturylkörper, welcher durch einen Teil des Alloxans oxydiert wird, während der andere Teil sich direkt mit dem Diamin zum Farbkörper verbindet.

Dieses Verhalten des p-Phenylendiamins dem Alloxantin, Alloxan und der Dialursäure gegenüber ließ es interessant erscheinen zu sehen, wie sich p-Toluylendiamin unter den gleichen Versuchsbedingungen verhalten würde.

Dibarbituryl-m-p-toluylendiamin,

$C_4H_3O_3N_2.NH.C_6H_3.NH.C_4H_3O_3N_2$
CH_3

Kocht man ein Gemisch von je 5 g Alloxantin, 5 g salzsaurem p-Toluylendiamin und 50 ccm Wasser, so tritt bald Lösung ein. Nach $^1/_2$ Stunde scheiden sich wenig gefärbte Nädelchen ab, die abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen wurden. In organischen Solventien ist der Körper unlöslich. In kochender verdünnter Salzsäure ist er löslich und fällt beim Erkalten in farblosen Kristallen wieder aus, die bei 300° noch nicht schmelzen. Ausbeute 0,5 g.

0,1313 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,2308 g CO_2 und 0,0472 g H_2O.

0,1451 g Substanz gaben 28,6 ccm N bei 18° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_6N_6$:	Gefunden:
C	48,13	47,94 %
H	3,74	3,99 „
N	22,46	22,71 „.

Das Dibarbituryl-m-p-toluylendiamin ist leicht löslich in Natronlauge, Natriumkarbonat und konzentrierter Salzsäure. Löst man es in heißer verdünnter Schwefelsäure und läßt zu dieser Lösung ganz langsam Kaliumpermanganatlösung tropfen, so verschwindet zuerst die rote Farbe derselben momentan. Bei weiterer Zugabe entsteht eine blaue Lösung, die nach einigem Stehen einen blauen Körper in Flocken abscheidet. In diesem Farbkörper war das Disanhydro-alloxan-m-p-toluylendiamin zu vermuten. Leider machte seine Unlöslichkeit es unmöglich, ihn durch Umkristallisieren in die zur Analyse geeignete Form zu bringen.

Dibarbituryl-di-p-diamidodiphenyl,

$C_4H_3O_3N_2.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_4H_3O_3N_2$.

Wird die Lösung von 5 g Alloxantin und 5 g salzsaurem Benzidin in 50 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein grauweißer, amorpher Körper aus. Nach halbstündigem Kochen wird der Niederschlag abfiltriert und mit

heißem Wasser gewaschen. Die Verbindung erwies sich in allen indifferenten Lösungsmitteln als unlöslich. Verdünnte ätzende Alkalien lösen ihn beim Erwärmen auf, beim Neutralisieren mit Salzsäure erhält man ihn in grauen Flocken. Die warme Lösung in 10 prozent. Natronlauge scheidet beim Erkalten farblose Nadeln eines Salzes ab, in welchem einer Natriumbestimmung zufolge das Dinatriumsalz des Dibarbituryl-di-p-diamidophenyls vorlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,1346 g Substanz gaben 0,0391 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6N_6Na_2$:	Gefunden:
Na	9,58	9,41 %.

Gegen Natronlauge ist es sehr beständig, da es sich auch beim längeren Kochen damit beim Erkalten unverändert abscheidet.

Das natürliche Moschusaroma;

von

Heinrich Walbaum.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel und Co. in Miltitz bei Leipzig.)

Der natürliche Moschusgeruch gehört zu den wichtigsten und kostbarsten Wohlgerüchen. Obgleich verschiedene Stoffe pflanzlichen und animalischen Ursprungs nach Moschus oder moschusähnlich riechen, so ist doch bei keinem Naturprodukt dieser Geruch so ausgeprägt, wie bei dem eigenartigen Sekret, welches sich in dem am Bauche des männlichen Moschustieres (Moschus moschiferus) befindlichen Beutel absondert. Dieser kurzweg als Moschus bekannte Stoff ist eine fetthaltige, braunschwarze, krümelige Masse, die hauptsächlich in der Parfümerie, aber auch noch bisweilen in der Medizin Verwendung findet. Eine genaue chemische Untersuchung ist mit diesem Sekret bisher noch nicht vorgenommen worden, namentlich aber ist über den eigentlichen Träger des charakteristischen Moschusgeruches nichts bekannt[1]). Der einem frisch geöffneten Beutel des Moschustieres entnommene Moschus hat einen höchst unangenehmen, durchdringenden Geruch, der den feinen, wirklichen Moschusgeruch fast überdeckt und durch Ammoniak und andere noch nicht bekannte Stoffe hervorgerufen wird.

Um zu sehen, wie viel mit Wasserdämpfen flüchtige Riechstoffe der Moschus enthält, wurden zuerst 500 g Moschus mehrere Tage lang mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene Destillationswasser, auf dem nur sehr wenig Öl schwamm, lieferte beim Aussalzen und Ausschütteln mit Äther 7 g = 1,4 % rohes Moschusöl. Die dunkelbraune, stark aber sehr unrein nach Moschus riechende Flüssigkeit destillierte im Vakuum

[1]) Die Resultate dieser Abhandlung sind bereits im Bericht von Schimmel & Co., April 1906, S. 98 veröffentlicht. — Vgl. auch Patentanmeldung von Schimmel & Co., Nr. 23255, IV. Kl. 23a vom 26. Jan. 1905.

etwa zur Hälfte zwischen 200° und 210° bei 9 mm als ein gelbbraunes, dickes Öl über, das sich von der vorhergehenden Fraktion schon durch einen bedeutend reineren Moschusgeruch unterschied. In dieser Fraktion war demnach der Moschusriechstoff angereichert vorhanden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wurde der Moschusgeruch nicht zerstört, und das so behandelte Öl destillierte alsdann im Vakuum bei 7 mm zwischen 160°—164°. In dieser Fraktion ließ sich durch die Natriumprobe weder Schwefel noch Stickstoff nachweisen; mit Natriumbisulfit entstand keine Verbindung, und fuchsinschweflige Säure wurde nicht rot gefärbt. Dagegen reagierte die Fraktion mit Semicarbazid und lieferte ein gut kristallisierendes Semicarbazon. Beim Erwärmen dieses Semicarbazons mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein starker, reiner Moschusgeruch. Somit hatte der Vorversuch ergeben, daß der Moschusriechstoff ein Keton ist, das zwar in sehr geringer Menge in dem kostbaren Moschus vorkommt, aber in der angegebenen Weise bei Anwendung größerer Mengen Rohmaterials sich jedenfalls rein darstellen lassen würde.

Es wurden daher nach und nach 7 kg Tonkin-Moschus verarbeitet, wobei es sich als zweckmäßig erwies, den Moschus zuerst mit Äther so lange zu extrahieren, bis der Rückstand nur noch nach faulem Harn roch und dann das nach Absieden des Äthers zurückbleibende Moschusextrakt, eine dunkelbraune, weiche Masse, mit Wasserdampf auszudestillieren. Es ergab sich, daß der Gehalt an ätherischem Moschusöl bei äußerlich anscheinend gleich gutem Moschus sehr verschieden sein kann. So erhielt ich z. B. aus einem Kilogramm Moschus 5 g = 0,5%, ferner aus 3 kg 21,2 g = 0,7% rohes Moschusöl, während eine andere Sendung aus 3,051 kg 62 g = 2,07% Öl ergab.

Das rohe Moschusöl, wie es durch Ausschütteln der Destillationswässer mit Äther erhalten wird, enthält noch freie Fettsäuren und verseifbare Bestandteile (Fette). Die Säurezahl des Öles war 8, die Esterzahl 16. Es wurde daher zur weiteren Reinigung mit etwas alkoholischem Kali kurze Zeit erwärmt und nach dem Abscheiden oder Auswaschen des Öles mit Wasser im Vakuum fraktioniert.

62 g des rohen Öles destillierten nach dieser Behandlung folgendermaßen:

I. Fraktion.	65°—160° bei 7 mm	12,5 g
II. Fraktion.	160°—166° bei 7 mm	36,3 g
		48,8 g.

Außerdem blieb ein ziemlich bedeutender Rückstand im Destillationsgefäß zurück.

Nach nochmaligem Fraktionieren wurden im ganzen 37,5 g = 1,2% des Moschus einer bei 3—4 mm von 145°—147° siedenden Fraktion erhalten, welche fast ganz aus dem neuen Keton bestand; denn beim Behandeln mit Natriumacetat und salzsaurem Semicarbazid erstarrte sie fast vollständig zu dem festen Semicarbazon. Von dieser Hauptfraktion destillierten dann bei einer aufs neue vorgenommenen Destillation 30 g von 142°—143° bei 2 mm; der Rest ging bis 145° über.

Die physikalischen Konstanten des Ketons, welches den Namen Muskon erhalten hat, waren folgende:

Siedep. 142°—143° bei 2 mm; 327°—330° bei 752 mm. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck schien teilweise Zersetzung einzutreten.

$d_{15°}$ 0,9268; $n_{D^{25°}}$ 1,47900; $n_{D^{15°}}$ 1,4844; $\alpha_D - 10° 6'$.

I. 0,1202 g Substanz gaben 0,3544 g CO_2 und 0,1356 g H_2O.
II. 0,1593 g Substanz gaben 0,4706 g CO_2 und 0,1818 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{15}H_{28}O$:	$C_{16}H_{30}O$:	I.	II.
C	80,25	80,57	80,41	80,57 %
H	12,60	12,70	12,54	12,68 „.

Schwefel und Stickstoff waren in dem Keton nicht nachzuweisen.

Auch bei der Verbrennung des Ketons mit Kupferoxyd nach Dumas wurde kein Stickstoff erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedemethode in Benzollösung gab für das Keton folgende Werte:

235,7 234 226 249.

Berechnet für	
$C_{15}H_{28}O$:	$C_{16}H_{30}O$:
224,28	238,30.

Als Molekularrefraktion ergibt sich nach der Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$$

für das Molekül $C_{15}H_{28}O$ 69,68, berechnet 69,19; für das Molekül $C_{16}H_{30}O$ 73,61, berechnet 73,69.

Das Muskon ist ein dickes, farbloses Öl, welches sich in Wasser nur sehr wenig, dagegen in Alkohol leicht und in jedem Verhältnis löst. Es hat einen kräftigen, aber höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der in seiner Konzentration etwas an den Duft trockener Tannennadeln erinnert und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt; z. B. in der sehr dünnen wäßrigen Lösung oder bei 0,1 bis 0,01 Teil in 100 Teilen 50 prozent. Alkohol.

Das Muskon teilt mit dem Ionon die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden. Man ist daher immer nur kurze Zeit imstande, den Moschusgeruch des Muskons wahrzunehmen.

Unter den Bestandteilen des ätherischen Moschusöles ist das Muskon der einzige Träger des eigentlichen Moschusaromas. Die in den niedriger siedenden Anteilen von 65°—160° bei 7 mm sich vorfindenden Stoffe haben einen abstoßenden, widerlichen Geruch, der die Entfaltung des keineswegs aufdringlichen Muskongeruchs sehr beeinträchtigt. Diese Fraktion ist noch nicht genauer untersucht, doch scheinen pyrrolartige Verbindungen darin zu sein; denn die Dämpfe derselben verursachten auf einem mit Salzsäure benetzten Fichtenspan eine deutliche Rotfärbung.

Muskonoxim und Muskonsemicarbazon.

Mit Hydroxylamin und Semicarbazid bildet das Muskon kristallisierende Verbindungen. $^1/_2$ g Muskon wurde mit $^1/_2$ g Hydroxylaminchlorhydrat und einer Lösung von 1 g KOH in 5 g Alkohol gekocht. Nach einer Stunde war der Muskongeruch verschwunden, und auf Zusatz von Wasser fiel ein zähes Öl aus, das allmählich erstarrte. In Alkohol ist das Oxim leicht löslich und wurde daraus in Nadeln vom Schmelzp. 46° erhalten. Zu mehrmaligem Umkristallisieren reichte die Menge nicht aus; es ist daher nicht sicher, ob das Oxim schon ganz rein war und den richtigen Schmelzpunkt hatte.

Besonders charakteristisch und zum Nachweis geeignet ist das Semicarbazon. Dieses wird erhalten, wenn man 1 g Muskon mit 1 g Natriumacetat und 1 g Semicarbazidchlorhydrat und wenig Alkohol zu einem Brei anrührt und einen Tag lang

stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Semicarbazon als feste, weiße Masse aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 133°—134° schmilzt. Das Muskonsemicarbazon kristallisiert in feinen, weißen Prismen, die vollkommen geruchlos sind. Wird eine Spur derselben mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so macht sich die Abspaltung von Muskon alsbald durch einen kräftigen Moschusgeruch bemerkbar. Die Analyse des Semicarbazons gab Zahlenwerte, aus denen sich die Formel $C_{16}H_{31}ON_3$ oder die Formel $C_{17}H_{33}ON_3$ berechnen läßt.

Analysen des zweimal umkristallisierten Semicarbazons, Schmelzpunkt 131°—132°.

I. 0,1213 g Substanz gaben 0,3032 g CO_2 und 0,1264 g H_2O.
II. 0,1250 g Substanz gaben 0,3142 g CO_2 und 0,1270 g H_2O.
III. 0,1636 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 13° und 756 mm = 0,02386 g N.

	I.	II.	III.	
C	68,17	68,55	—	%
H	11,66	11,29	—	„
N	—	—	14,58	„.

Durch weiteres Umkristallisieren erhöhte sich der Schmelzpunkt noch etwas, und es wurden folgende Werte erhalten:

Schmelzpunkt des Muskonsemicarbazons 133°.

I. 0,1467 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,1390 g H_2O.
II. 0,1243 g Substanz gaben 0,3130 g CO_2 und 0,1196 g H_2O.
III. 0,1531 g Substanz gaben 0,3840 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.
IV. 0,1315 g Substanz gaben 0,3292 g CO_2 und 0,1326 g H_2O.
V. 0,1799 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 14° und 767 mm = 0,02684 g N.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	68,60	68,68	68,40	68,24	—	%
H	10,53	10,69	11,00	11,20	—	„
N	—	—	—	—	14,92	„.

Schließlich lieferte das noch mehrmals umkristallisierte Präparat, dessen Schmelzpunkt nicht über 134° stieg, folgende Zahlen:

I. 0,1396 g Substanz gaben 0,3534 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.
II. 0,1252 g Substanz gaben 0,3161 g CO_2 und 0,1284 g H_2O.
III. 0,1258 g Substanz gaben 0,3180 g CO_2 und 0,1242 g H_2O.
IV. 0,1238 g Substanz gaben 0,3112 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.
V. 0,1843 g Subst. gaben 23 ccm N bei 13° und 755 mm = 0,0270 g N.

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69,04	68,86	68,94	68,56	—	%
H	11,24	11,39	10,97	11,47	—	„
N	—	—	—	—	14,65	„.

	Berechnet für $C_{16}H_{31}ON_3$: Mol.-Gew. 281,43; O = 16.	Berechnet für $C_{17}H_{33}ON_3$: Mol.-Gew. 295,45; O = 16.
C	68,22	69,05 %
H	11,13	11,28 „
N	14,96	14,25 „.

Die geringen Unterschiede, welche die beiden in Betracht kommenden Formeln in dem Prozentgehalt des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aufweisen, erschweren die Entscheidung für die eine oder die andere Formel. Mit Rücksicht auf den hohen Siedepunkt des Ketons sowie aus anderen Gründen halte ich es jedoch für wahrscheinlicher, daß das Muskon die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O$ hat. Weitere Aufschlüsse über das Muskon gaben die Resultate der Reduktion und Oxydation, doch müssen die Einzelheiten dieser Versuche einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

Die Frage, ob der natürliche Moschusriechstoff mit dem vielfach als Ersatz für Moschus verwendeten sog. „künstlichen Moschus Baur“[1]) Trinitroisobutyltoluol oder dessen Homologen oder einem der verschiedenen Derivate dieser Nitrokohlenwasserstoffe identisch sei, eine Ansicht, die sich nach H. Zwaardemaker[2]) nicht von vornherein zurückweisen läßt, ist somit durch die Isolierung des Muskons entschieden. Der „künstliche Moschus“ und das Muskon sind nicht identisch und haben nicht die geringste Beziehung zu einander. Es besteht hier vielmehr eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche zweier ganz verschiedener Körper, wie man sie ja häufiger beobachten kann.

Miltitz bei Leipzig, im April 1906.

---

[1]) Ber. 24, 2832 (1891); 31, 1344 (1898); 32, 3647 (1899).

[2]) Die Physiologie des Geruches, Leipzig 1895, S. 225.

Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim;

von

Giacomo Ponzio.

In seiner Arbeit über die „Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und Glyoxime“[1]) sagt Herr R. Scholl: „Ich stellte die Versuche in der Erwartung an, die Untersalpetersäure werde aus den Aldoximen Nitrolsäuren erzeugen. In dieser Vermutung wurde ich allerdings getäuscht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Stickstofftetroxyd weder nitrierend noch nitrosierend, sondern Wasserstoff entziehend, also einfach oxydierend wirkt.“ Und sich beziehend auf die Versuche Beckmanns[2]) über die Oxydation der Benzaldoxim mit der sogenannten salpetrigen Säure (welche aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und Arsentrioxyd entwickelt wird), fügt Herr Scholl hinzu: „Benzaldoxim geht bei Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung in Diphenylglyoximhyperoxyd“ über:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:NOH \\ C_6H_5.CH:NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ | \quad | \\ C_6H_5.C:N.O \end{matrix}.$$

Nach meinen Versuchen, welche ich in dieser vorläufigen Mitteilung veröffentliche, ist das Benzildioximhyperoxyd nur ein Sekundärprodukt der Reaktion; das Hauptprodukt ist dagegen das Phenyldinitromethan, $C_6H_5.CHN_2O_4$.

Tatsächlich habe ich gefunden, daß sich durch Einwirkung von 1 Mol. Stickstofftetroxyd auf 1 Mol. Benzaldoxim nur 10% Benzildioximhyperoxyd gegen 50% Phenyldinitromethan bilden, während bei Einwirkung von 2 Mol. Stickstofftetroxyd kein Hyperoxyd entsteht und die Ausbeute an Phenyldinitromethan 75% des angewandten Benzaldoxims erreicht.

Dieselbe Reaktion, welche sich zwischen Benzaldoxim und Stickstofftetroxyd abspielt:

---

[1]) Ber. 23, 3496 (1890). [2]) Das. 22, 1591 (1889).

$$C_6H_5.CH:NOH \xrightarrow{N_2O_4} C_6H_5.CHN_2O_4,$$

findet auch mit anderen Aldoximen statt, und ist die einfachste Darstellungsmethode der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe.

Ich habe schon jetzt festgestellt, daß man z. B. aus Anisaldoxim auf dieselbe Weise Anisyldinitromethan (bisher unbekannt) erhält:

$$CH_3O.C_6H_4.CH:NOH \longrightarrow CH_3O.C_6H_4.CHN_2O_4;$$

nähere Angaben darüber werden in der „Gazzetta Chimica Italiana" publiziert.

I. 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden in absolutem Äther gelöst und mit 9,2 g (1 Mol.) Stickstofftetroxyd behandelt. Man bemerkt zuletzt eine grüne Färbung; gleichzeitig entwickelt sich ein farbloses Gas, und nach und nach scheiden sich weiße Kristalle aus. Die Reaktion wird am Anfang durch Eiskühlung gemäßigt, darnach verläuft sie bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einer Stunde werden die abgeschiedenen Kristalle auf einem Filter gesammelt und mittels Äther gewaschen; man erhält so 2 g von Benzaldoximhyperoxyd,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N.O \\ | \\ C_6H_5.CH:N.O \end{matrix},$$

welches, nach Auflösung in Chloroform und Fällung mit Alkohol, bei 105° unter Zersetzung schmilzt.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	11,67	11,71 %.

Die gelbliche ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und mit 5prozent. Natriumhydroxydlösung geschüttelt, dann noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man eine teigige Masse, welche mit Wasserdampf destilliert 1,5 g Benzaldehyd liefert, der als Hydrazon (Schmelzp. 156°) erkannt wird, und als Rückstand 2 g Benzildioximhyperoxyd zurückläßt, welches aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln bildet, die bei 115° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	11,77	11,83 %.

Die gelblich-rote alkalische Flüssigkeit wird noch mit etwas Äther gewaschen und durch einen Luftstrom vom Äther

befreit, dann mit Eiswasser abgekühlt und mit 10prozent. Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich sofort 6 g festen Phenyldinitromethans ab, welches, aus Ligroïn umkristallisiert, weiße Nadeln bildet, die bei 79° schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,38	15,35 %

II. 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden mit 18,6 g (2 Mol.) Stickstofftetroxyd behandelt. Die Reaktion verläuft wie im vorstehenden Falle, aber ohne Abscheidung von Benzaldoximhyperoxyd. Nach einer Stunde wird die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen, und dann mit 5prozent. Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers erhält man 3,5 g Benzaldehyd (und kein Benzildioximhyperoxyd); aus der gelblich-roten alkalischen Flüssigkeit (vom Äther befreit) erhält man durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte 9 g fast reinen Phenyldinitromethans, welches aus Ligroïn umkristallisiert, bei 79° schmilzt.

Das Phenyldinitromethan aus Benzaldoxim dargestellt ist identisch mit dem, das ich schon vor einigen Jahren[1]), aus Isonitrosomethylbenzylketon, $CH_3.CO.C(NOH).C_6H_5$, erhalten habe, mit einer Ausbeute von 30—35 %. Meine neue Darstellungsmethode ist viel bequemer und viel einfacher und ihre Ausbeute beträgt 75 %.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Gazzetta chimica, 31, II, 133 (1901).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

62. Über die Verwendung des Ozons zur Ausführung quantitativer Analysen;

von

Paul Jannasch und **Willy Gottschalk.**

In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns[1]) mit durchweg guten Erfolgen zwei besonders kräftig wirkende Oxydationsmittel, das Wasserstoffsuperoxyd und das Ammoniumpersulfat in die quantitative Analyse eingeführt. Die genauen und sicheren Ergebnisse jener Methoden ließen den Wunsch wach werden, den Sauerstoff selbst, und zwar in seiner wirksamsten Form, als Ozon, auf seine Verwendbarkeit zu analytischen Zwecken zu studieren. Diese Aufgabe sollte dann gleichzeitig dazu dienen, einerseits die spezifischen Eigenschaften des aktiven Sauerstoffs für sich zu verfolgen und andererseits dieselben mit denen der genannten Oxydationsmittel zu vergleichen.

Obgleich das Ozon schon seit 1840[2]) bekannt ist, erfreut es sich doch keiner häufigen Verwendung in den Hochschullaboratorien. Der Grund liegt in den Schwierigkeiten seiner Erzeugung. Von den verschiedenen Darstellungsmethoden kommt bisher nur die elektrische in Betracht, da die rein chemischen teils zu kostspielig, teils für eine stetige Entwicklung unregulierbar und teils auch nicht ungefährlich sind. Es gibt eine große Literatur[3]) über Apparate zur Darstellung von Ozon auf elektrischem Wege. Großer Beliebtheit für

---

[1]) P. Jannasch, Prakt. Leitf. d. Gew.-An. II. Aufl. 52, 175 u. 179; ferner Dittrich u. Hassel: Ber. 35, 3266.

[2]) Schönbein, Ann. Phys. 50, 616.

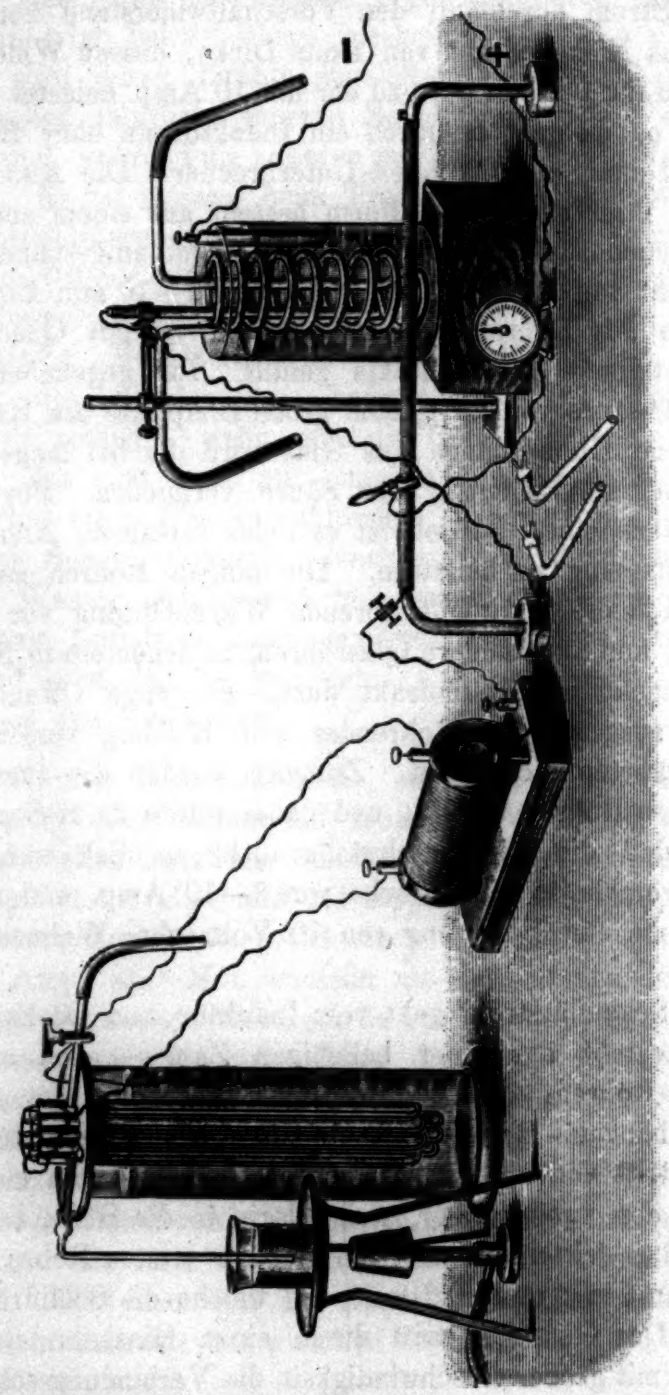
[3]) Eine übersichtliche Zusammenstellung derselben hat Herr Gottschalk in seiner Inaugural-Dissertation über den gleichen Gegenstand (Heidelberg 1906 bei K. Rössler) gegeben.

kleine Experimentalversuche erfreuen sich die Siemens-Röhren mit Staniolbelegungen, die aber mehr und mehr den Berthelot-Röhren[1]) mit Wasserbelegungen Platz machen. Ein solcher Ozonentwickler besteht aus zwei konzentrisch übereinandergeschobenen Glasröhren, durch deren Zwischenraum Sauerstoff strömt. Die beiden Belegungen werden mit den beiden Polen eines Induktoriums oder einer Elektrisiermaschine verbunden. Durch die isolierende Wirkung des Glases wird Funkenentladung verhindert und infolgedessen findet der Spannungsausgleich durch sogenannte stille Entladung statt.[2]) Von hoher Bedeutung ist die Häufigkeit der Unterbrechungen des Primärstroms; je schneller sie aufeinander folgen, um so besser ist die Ausbeute. Noch wichtiger ist es aber, daß die Unterbrechungen möglichst plötzlich vor sich gehen. Aus diesem Grunde liefert ein mit Neefschem Hammer unterbrochener Strom nur relativ wenig Ozon, weil der Eisenkern zu langsam den Magnetismus annimmt und wieder abgibt. Günstiger und recht beliebt bei großer Röhrenzahl ist Wechselstrom. Insbesondere aber haben die Elektrolyt-Unterbrecher[3]) den Vorzug, sehr plötzlich und häufig zu unterbrechen.

Von diesen Gesichtspunkten aus ist für die Technik schon eine Reihe Apparate konstruiert worden, die zur Gewinnung von Ozon dienen. Einer dieser Generatoren wird auch in Hochschullaboratorien benutzt: derjenige der Firma Siemens und Halske. Er ist jedoch wenig übersichtlich und durch die reiche Metallausrüstung im Falle einer Betriebsstörung nicht leicht zu behandeln. Auch die Quecksilberverschlüsse bilden einen Übelstand. Der hohe Preis neben der relativ geringen Zuverlässigkeit des Kondensators[4]) ist wohl ein gewichtiger Grund dafür, daß das Ozon so wenig für wissenschaftliche Zwecke benutzt wird. Wir haben daher in üblicher Weise mit gutem Erfolge ein ziemlich kleines Induktorium mit Wechselstromunterbrecher benutzt und den Sauerstoff durch mehrere hintereinander geschaltete, nur mit Glas verbundene Berthelot-Röhren geleitet. Bei dieser Schaltung mag

[1]) S. auch Thénard, Compt. rend. 75, 118 u. 1735.
[2]) A. W. Gray, Chem. Centralbl. 1904, I, 9 u. 783.
[3]) Wehnelt, Ann. Phys. 68, 233 (1899); Simon, das. S. 273 u. 860.
[4]) Siehe C. Harries: Ann. Chem. 343, 342 (1906).

zwar die elektrische Stromausbeute geringer sein, als bei der Parallelschaltung der Berthelotröhren nach Siemens und



Halske; wir erhielten aber dafür eine für uns viel wichtigere, recht hohe Ozonkonzentration jetzt mit Hilfe eines einfachen

Apparates, dessen Anschaffungskosten sehr geringe sind. Zur Verfügung stand uns Gleichstrom von 70 Volt. Der positive Strom durchläuft den Vorschaltwiderstand von 3 bis 5 Ohm aus Nickelindraht von 1 mm Dicke, dessen Widerstand 0,51 Ohm für 1 m beträgt, und der mit 10 Amp. belastet werden kann. Von da geht er durch ein Induktorium ohne Kondensator und dann zum Wehnelt-Unterbrecher. Die Anode desselben in ihrer einfachsten Form besteht aus einem am Ende geschlossenen dünnen Glasrohr mit einem eingeschmolzenen Platindraht von 0,2—0,3 mm Dicke und 7—10 mm Länge — außerhalb des Rohres gemessen — und ist mit Quecksilber zur Herstellung des Kontakts gefüllt. Ihr gegenüber steht in Schwefelsäure von 25% eine große Bleiplatte als Kathode. Durch eine Kühlschlange aus Glas wird die bei langem Gebrauch heftige Erhitzung der Säure vermieden. Für einen völlig zuverlässigen Betrieb ist es indes ratsamer, Anoden in Porzellanfassung zu benutzen. Die obigen Röhren sprangen leicht durch die stark diferrierende Wärmeleitung von Platin und Glas, und auch andere Glasröhren, in denen ein in Kupferdraht eingekeilter Platindraht durch die enge Öffnung des kapillar ausgezogenen Rohrendes mit Reibung verschiebbar war, bewährten sich nicht. Zumeist wurden die zuerst beschriebenen Röhren benutzt, und dabei wurde dafür Sorge getragen, daß die Einschmelzstelle nicht zu dick war. Der Primärstrom hatte eine Stärke von 8—10 Amp. und an der Primärspule eine Spannung von 70 Volt (ohne Wehneltunterbrecher).

Der Sekundärstrom geht vom Induktor zum Ozonapparat. Dieser besteht aus einer beliebigen Zahl — etwa acht — Berthelot-Röhren, die hintereinander geschaltet im großen Zylinder hängen. Der getrocknete Gasstrom — Sauerstoff oder Luft — tritt von oben in den ersten Zwischenraum ein, geht unten in den zweiten über, steigt darin in die Höhe, tritt von oben in den dritten ein usw. Hinter der letzten Röhre endigt der Apparat in eine Schliffstelle, auf welche die Schliffröhren[1]) passen. Der Gasstrom tritt durch einen Glashahn ein, weil das Ozon mit großer Geschwindigkeit die Verbindungsschläuche

[1]) in der Figur fälschlich entenschnabelförmig gezeichnet.

zerfrißt.[1]) In die Röhren und in den Zylinder wird Wasser gefüllt, dem man zum Schutz gegen Einfrieren etwas Salz, Glycerin oder Schwefelsäure zusetzen kann. Der elektrische Strom wird durch Drähte zugeleitet, und es ist darauf zu achten, daß sämtliche inneren Belegungen an den einen Pol gelegt sind, während die äußeren mit den andern in Verbindung stehen. Es ist ratsam, beim Trocknen des Sauerstoffs hinter die Schwefelsäure ein Natronkalkrohr zu schalten, da organische Substanz (Staub usw.), die sich dem Gase beimengt, leicht aus der Schwefelsäure Schwefeldioxyd frei macht, welches das Ozon verunreinigt. Feuchtigkeit im Gas kann Kurzschluß und Zerstörung des Kondensators verursachen. Der Apparat ist leicht zu reinigen, wenn man die Röhren aus dem Zylinder nimmt, das eine Ende mit einer gefüllten Spritzflasche, das andere mit einer Wasserstrahlpumpe verbindet und durch vorsichtiges Saugen ausspült. Nachdem man dann die Hauptmenge Wasser ausgegossen hat, saugt man noch einen getrockneten Luftstrom durch, erwärmt unter Umständen behutsam und setzt den so gereinigten und getrockneten Apparat wieder in den Zylinder ein.

Will man Ozon entwickeln, so öffnet man zunächst den Gasometer- (oder Sauerstoff-Bomben)-Verschluß zu einem mäßig schnellen Gasstrom, öffnet dann den mit reinem Paraffin gut eingefetteten Glashahn des Apparates und läßt jetzt erst den elektrischen Strom (etwa einen Gleichstrom von 70 Volt für 10 Amp.) an. Man schließe nie den elektrischen Strom, ehe die Gashähne geöffnet sind, da bei der Ozonbildung Volumkontraktion eintritt und daher die vorgelegte Flüssigkeit (s. Figur) in die Röhren zurücksteigen würde. Auch darf der Glashahn des Apparats, wenn er noch mit dem Ozon gefüllt ist, nicht vor dem Gasometerhahn geöffnet werden, da sonst das zurückdiffundierende Ozon den Schlauch zerfrißt, den es in weniger als einer Sekunde an der Berührungsstelle völlig zerstört. Will man mit der Ozon-Entwicklung aufhören, so unterbricht man aus den gleichen Gründen zunächst den elek-

---

[1]) Die Glasbläserei von C. Desaga-Heidelberg stellt den Apparat für eine Stromquelle nicht über 70 Volt in solider Konstruktion her.

trischen Strom, schließt dann den Schliffhahn und jetzt erst den Gasometerhahn.

Versuche über den Betrieb des Kondensators mit der Elektrisiermaschine[1]) und solche über Ozonentwicklung in Röhren aus Quarzglas und andern Gläsern von verschiedener Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht[2]) sollen noch gemacht werden.

Anmerkung 1. Benutzt man zum Trocknen der Niederschläge usw. für den Trockenschrank einen Quecksilber-Regulator[3]), so empfiehlt es sich, an der Stelle, wo das Leuchtgas aus dem Glasrohr auf die Quecksilberoberfläche strömt, am Rohre einen etwa 1 cm langen Riß von 0,7—1 mm lichter Weite anzubringen, wodurch das lästige Flackern der Flamme sicher vermieden wird (s. Fig. der zitierten Abhandlung). —

Anmerkung 2. Die zur Verwendung gelangenden Trichter hatten Röhren von 2—3 mm lichter Weite und 15 bis 30 cm Länge. Hauptsächlich wurde darauf Gewicht gelegt, daß diese Enge auch unmittelbar am Trichterkonus begann. So konstruiert, bewährten sich unsere Trichter ganz ausgezeichnet und filtrierten bedeutend rascher als die bisher gebräuchlichen zahlreichen Arten.

---

[1]) Nach G. Quinckes mündlichem Vorschlag; s. auch Wright, Ch. N. 26, 113.

[2]) Vergl. Goldstein, Ber. 36, 3042.

[3]) Z. B. nach der Angabe von Blum in Z. anal. Ch. 39, 315.

Anm. Über den Geruch des Ozons herrscht eine seltsame Meinungsverschiedenheit, die mit der Entdeckung des Elementes durch Schönbein (Pog. Ann. 50, 616) begonnen hat. Vergl. z. B. Erdmann, Ber. 37, 4741 und Ostwald, Z. phys. Ch. 27, 381. Jedenfalls konnten wir uns überzeugen, daß ein und dasselbe Ozon dem einem nach geschmolzenem Schwefel oder gar nach Schwefeldioxyd, dem anderen nach Phosphor riecht. Für uns besitzt es einen ganz typischen, zugleich erfrischenden Geruch, der sich mit keinem der genannten vergleichen läßt. Auch vermag nicht jeder geringe Mengen zu riechen, sondern mancher nimmt erst von einer bestimmten Konzentration an den Geruch wahr, dann aber gleich sehr stark.

Experimenteller Teil.

Zunächst war der Prozentsatz des Ozons nach Ladenburgs schöner Methode zu bestimmen. Hierzu wurde ein Ozon-Entwickler mit 5 und später einer mit 6 Röhren benutzt. Auf die Schliffstellen beider Apparate passend wurde ein kleiner Glasballon mit zwei Hähnen angesetzt, welcher zuerst mit reinem Sauerstoff, dann mit ozonisiertem Sauerstoff gefüllt zur Wägung kam. Bei Benutzung von 5 Ozonröhren betrug die Gewichtszunahme des zwischen den Hähnen 160 ccm fassenden Ballons 0,0035 gr, woraus sich 4,9% Ozon berechnen (Barometerstand 748,2 mm, Temperatur 15°); 6 Röhren lieferten uns 8% Ozon.

Es wurden nun eine Reihe orientierender qualitativer Versuche angestellt, die im Wesentlichen mit den älteren Angaben übereinstimmten. Wir nahmen hierbei hauptsächlich nur auf das Rücksicht, was in einem direkten Zusammenhang zu unserer speziellen Arbeit stand.

Ammoniak entwickelt mit Ozon starke Nebel, die sich z. T. am äußeren Rand der Gefäße verdichteten.[1]) Eine wässerige Lösung von Alaun bleibt unverändert. Mit überschüssiger Natronlauge versetzt, gab Chromalaun eine sehr schwach getrübte, gelbgrün fluoreszierende Lösung, während der mit Ammoniak ausgefällte Niederschlag sich zuweilen — bei reichlichem Überschuß des Ammoniaks — sehr langsam mit intensiv violettroter Farbe löste, zuweilen aber auch unverändert blieb. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Mangansalz und Ammoniak führt Ozon das Oxyd zum großen Teil in die Chromsäure über.[2]) Eine Lösung von Kaliumbichromat veränderte sich nicht, auch nicht auf Zusatz von Schwefelsäure. — Weder auf Ferrisalzlösungen, noch auf das mit Ammoniak gefällte $Fe(OH)_3$ wirkte Ozon irgendwie ein. Nickelnitratlösung gab während 15 Minuten keine, Kobaltsulfatlösung hingegen während 20 Minuten reichliche dunkelbraune Fällung. Silbernitrat wurde schwarz großkörnig gefällt. Der Niederschlag entwickelt sehr langsam an der Luft Sauerstoff und vermindert sich da-

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 100, 30.
[2]) Vergl. Dammer, S. 407.

bei. Mercurinitratlösung blieb unverändert. Ebenso verhielt sich Kadmiumsulfat. Neutrale Kochsalz- und Bromkaliumlösung nahm unter Zusatz von Natriumacetat nur dessen Reaktion auf Lackmus an. Eine schwach saure Lösung von Wismutnitrat gab keinen Niederschlag, während die natronalkalischen Lösungen gelb bis braun gefällt werden.

Wässerige filtrierte Lösung von essigsaurem Blei gab sehr langsam eine Fällung, die zuerst weiß und später gelbgrau war, bis sie sich endlich als braunes PbO_2 an einzelnen Stellen fest ansetzte. Wurde hingegen Ozon in eine Lösung von $Pb(NO_3)_2$ geleitet, die mit essigsaurem Natron versetzt war und basisches Acetat ausgeschieden hatte, so bräunte sich der Niederschlag stark. Wenn man aber die basischen Salze durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure zuvor löste, so trat nur schwache Fällung ein. Auf Zusatz von Ammoniak zu Bleinitratlösung, wobei in der Kälte keine vollständige Fällung eintritt, gab das Filtrat mit Ozon wenig gelbbraunen Niederschlag. Wurde nicht vorher filtriert, so färbte sich die weiße Fällung braungelb und fiel reichlicher aus. Natronalkalische Bleilösung gab ebenfalls recht langsam eine geringe gelbe bis gelbbraune Fällung, die, auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, sich für einen Augenblick tief rot färbte, um sofort darauf weiß zu werden.

Eine Lösung von Mangansulfat ging innerhalb einer halben Stunde zunächst in eine gelbe, dann rasch in eine blutrote, allmählich von ausgeschiedenem Superoxyd braun gefärbte Flüssigkeit über. Der Niederschlag war teils mit eigentümlichem Oberflächenglanz von den Gefäßwänden abgeblättert, teils flockig. Er lief gern trübe durchs Filter. Die Fällung war oft sehr bald quantitativ. Stark mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gab Mangansulfat ebenfalls sehr schnell den braunen Niederschlag, der sich auf Zusatz einer Spur Wasserstoffsuperoxyd sofort unter Sauerstoffentwicklung löste, ein Beweis, daß wenigstens in saurer Lösung Ozon kein Wasserstoffsuperoxyd bildet.[1]) Sehr geringe Mengen Mangan erkennt

[1]) Schöne, Ber. 6, 1224; Jlosvoy v. Nagy-Jlosva, Ber. 27, 3500; vgl. hierzu Schönbein, Ann. Chem. 100, 4; v. Babo, Ann. Chem. Suppl. 2, 265.

man leicht in saurer Lösung, indem diese sich mit Ozon gelb färbt, und zwar gehört diese Reaktion zu den schärfsten, die wir überhaupt besitzen. Manganchlorür, mit Salzsäure versetzt, erzeugte schnell eine braune Lösung, welche, als der Geruch nach Ozon verschwunden war, nach Chlor roch. Mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt, lieferten Mangansalze in der Kälte wie in der Wärme einen großflockigen Niederschlag von Superoxydhydrat ohne eine Spur von Permanganatbildung (s. w. u.).

Alle diese Beobachtungen gaben die erste Veranlassung zu dem Versuch, das Mangan in saurer Lösung quantitativ zu bestimmen und von anderen Metallen zu trennen.

Die quantitative Fällung des Mangans glückte bald. Sie ist als vorläufige Mitteilung schon in den Ber. 37, 3111 (1904) veröffentlicht worden.[1]) In einfachster Weise gelingt sie, wenn man einen nicht zu langsamen Ozonstrom in die mit essigsaurem Natron versetzte Lösung eines Mangansalzes einleitet und den erhaltenen braunschwarzen Niederschlag in der üblichen Weise filtriert, auswäscht und nach dem Glühen als Mn_3O_4 wägt. Diese Einzelfällung geht aber nur unter besonderen Bedingungen sicher von statten. In erster Linie ist in essigsaurer Lösung zu arbeiten, da bei Gegenwart starker Mineralsäuren Übermangansäure entsteht, und außerdem muß das Ozon sehr lange Zeit eingeleitet werden, ehe der Niederschlag sich quantitativ und zugleich gut filtrierbar ausscheidet.

Noch größere Schwierigkeiten zeigten sich, als wir es unternahmen, das Mangan von anderen Metallen zu trennen. In einer großen Reihe von Analysen wurde die Trennung von Zink usw. versucht. Schon die bloße Ausfällung war hier weit umständlicher. In wässeriger Lösung der Sulfate schied sich das Superoxyd selbst bei stundenlangem Einleiten von Ozon niemals vollständig aus, wenn der entstandene Niederschlag nicht mehrfach abfiltriert wurde. Dieser selbst war

---

[1]) Gleich nach dem Erscheinen unserer Arbeit teilte uns F. P. Treadwell aus Zürich mit, daß er sich ebenfalls seit einiger Zeit mit demselben Gegenstande beschäftige. Auf gegenseitige briefliche Verständigung hin, hat sich dann Treadwell die quantitative Einwirkung des Ozons auf Chromisalze, sowie die Fällungen des Kobalts und Bleis reserviert.

zwar rein, lief aber meistens beim Auswaschen trübe durchs Filter. Alle Versuche, durch Variierung der Temperatur während und nach der Ausfällung klare Filtrate zu erzielen, mißglückten. Als einziges Mittel bewährte es sich, die Fällung tagelang stehen zu lassen. Wenn unter Zusatz von Natriumacetat und etwas freier Essigsäure gearbeitet wurde, so filtrierte der Niederschlag zwar besser, erwies sich aber alsdann stark zinkhaltig. Um diesen Übelstand zu vermeiden, setzten wir der wäßrigen Lösung der Salze von vornherein freie Schwefelsäure zu. Das Mangan fiel zwar jetzt wieder frei von Zink aus; es zeigten sich jedoch dieselben Schwierigkeiten, wie in nur wäßriger Lösung, die noch dadurch vergrößert wurden, daß dabei stets viel Übermangansäure entstand. Beim Einleiten in der Siedehitze bildete sich diese Säure ebenso reichlich wie in der Kälte; hingegen konnte man durch Einhalten einer Temperatur von 80°—90° ihr Auftreten wesentlich einschränken. In sehr stark verdünnter Lösung (50 ccm 10 prozent. Schwefelsäure auf 1 l Flüssigkeit) entstand bei 80°—90° keine Übermangansäure. Erheblichen Vorteil bot dies jedoch nicht, da man die Fällung meist viermal filtrieren mußte, was bei den großen Flüssigkeitsmengen und ihren schlechten Filtriereigenschaften sehr viel Zeit in Anspruch nahm.

Sodann wurde auf Grund der Beobachtung, daß Wismut in natronalkalischer Lösung leicht und schnell gefällt wird, eine Anzahl Bestimmungen dieses Metalls versucht, doch zeigte es sich, daß die vollkommene Fällung mehr oder minder versagte.

Ein kleiner Versuch sollte schließlich der Arbeit eine entscheidende Wendung geben. In einem Reagenzrohr waren 0,0001 g Mangansulfat gelöst und mit Ammoniak versetzt worden. In diese Lösung hatten wir längere Zeit Ozon eingeleitet. Es fiel ein sehr voluminöser Niederschlag aus, der sich vorzüglich filtrieren und auswaschen ließ, und dessen klares Filtrat keine Spur einer Permanganatbildung anzeigte. Eine Wiederholung des Experiments bestätigte die Tatsache, daß auf diese Weise das Mangan in sehr geringen Quantitäten vorteilhaft gefällt werden konnte. Wenn es also bei größeren Mengen Mangansalz gelang, in ammoniakalischer

Lösung die Fällung derart zu bewerkstelligen, daß das Ozon stets nur auf sehr wenig der gelösten Verbindung einwirkte, so durfte man auch für den Gesamtniederschlag dieselben günstigen Eigenschaften, wie bei dem obigen Reagensrohrversuche erwarten. Das ließ sich voraussichtlich erreichen, wenn man die Lösung des Mangansalzes tropfenweise der Einwirkung des Gases aussetzte. Der erste derartige Versuch geschah auf folgende Weise. In 100 ccm konzentrierte Ammoniaklösung wurde zunächst ein lebhafter Ozonstrom eingeleitet. Sobald nun die entstandenen Ammoniumnitrat-Nebel das Becherglas erfüllten, ließen wir ganz langsam aus einem Hahntrichter die Mangansalzlösung zufließen, und zwar in solchen Intervallen, daß sich jeder Tropfen vor dem Herabfallen immer erst mit einer dünnen Haut von Superoxyd überzog, was durchschnittlich 12—15 Sekunden dauerte. Auf diese Geschwindigkeit wurde der Trichterhahn jedesmal eingestellt. Zum Schluß spülten wir den Trichter sorgfältig mit Wasser aus und ließen dann das Ozon noch $^1/_4$ Stunde lang weiter einströmen. Das auf diese Weise ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat zeigte ganz die erwarteten Eigenschaften, und das Filtrat erwies sich völlig frei von Mangan, da nach dem Eindampfen Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nicht die leiseste Trübung erzeugte.

Obige vollkommen quantitativ verlaufende Ausfällungsart wurde nun zur einfachen Bestimmung des Mangans in seinen Salzen, sowie zu dessen Trennung von anderen Metallen benutzt.

I. Die Bestimmung des Mangans im Mangan-Ammonsulfat von der Formel $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$.

Die abgewogene Menge des Salzes wurde in wenig heißem Wasser gelöst und in den Tropftrichter gespült. Diese Lösung ließen wir[1]) während $1^1/_2$ Stunden auf die beschriebene Weise in 100 ccm konzentrierte, vorher schon mit Ozon gesättigte Ammoniaklösung derart eintropfen, daß alle 12—15 Sekunden ein Tropfen einfiel, während lebhaft Ozon zuströmte. Eine Viertelstunde, nachdem alles Mangansalz zugetropft war, hörten

[1]) Hier, wie auch bei allen späteren Manganfällungen, in der Kälte.

wir mit dem Einleiten des Gases auf. Der entstandene Niederschlag war großflockig; er ließ sich leicht ohne Anwendung einer Federfahne aufs Filter bringen und tadellos filtrieren und auswaschen. Durch Glühen führten wir ihn in Manganoxydoxydul über und wogen ihn bis zur Gewichtskonstanz. Das auf ein kleines Volumen eingedampfte Filtrat gab mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nicht die geringste Trübung und erwies sich als manganfrei.

1. Analyse: 0,3284 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ gaben = 0,0635 g Mn_3O_4 = 19,29 %,
berechnet = 0,0640 g „ = 19,50 „.

2. Analyse: 0,3359 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ gaben = 0,0658 g Mn_3O_4 = 19,59 %,
berechnet = 0,0655 g „ = 19,50 „.

Das durch Ozon in ammoniakalischer Lösung sich ausscheidende Mangansuperoxydhydrat besitzt ein etwas anderes Aussehen als das mit Wasserstoffsuperoxyd ausgefällte, da es viel voluminöser, d. h. großflockiger ist, was die ausgezeichnete Filtrierfähigkeit dieser Oxydationsstufe noch erhöhte. Der entsprechende Wasserstoffsuperoxydniederschlag erscheint dichtflockiger und deshalb in der Farbe etwas dunkler.

II. Trennung des Mangans von Natrium.

Hierzu benutzten wir Manganammonsulfat und Chlornatrium. Die Fällung geschah ganz so wie bei der Bestimmung des Mangans und machte keinerlei Schwierigkeiten. Das Filtrat des dunkelbraunen Niederschlages wurde fast zur Trockene gebracht, worauf die Vertreibung der gleichzeitig vorhandenen Ammonsalze durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd erfolgte.[1]) Hierbei bleibt nur noch Natriumsalz zurück, das man in wenig heißem Wasser löst. Sodann wird von etwa beigemengten kleinen Quantitäten Kieselsäure abfiltriert, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure ver-

[1]) Jannasch, dies. Journ. [2] 72, 38 (1905). Wir benutzen dieses äußerst wirksame Gemisch erst ganz neuerdings, an dessen Stelle kann aber selbstverständlich jederzeit nitrithaltige Salpetersäure bezw. Königswasser treten. Über die Verflüchtigung von Ammonsulfaten und -phosphaten werde ich demnächst besonders berichten. P. J.

setzt, im gewogenen Porzellantiegel (zum Schluß unter Benutzung des offenen Luftbades) eingetrocknet und der Säureüberschuß vorsichtig abgeraucht. Hierauf glüht man nur bis zum Schmelzen und wiederholt die Operation so lange, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Das erhaltene neutral reagierende Natriumsulfat hatte ein rein weißes Aussehen, löste sich klar und farblos in Wasser auf und gab mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nicht die geringste Trübung als Zeichen für die völlige Abwesenheit von Mangan.

1. Analyse: 0,3279 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3309 g NaCl =
0,6588 g angewandte Substanz gaben =
0,0642 g Mn_3O_4 = 9,75 %,
berechnet = 0,0640 g „ = 9,72 „ und
0,4018 g Na_2SO_4 = 60,99 „,
berechnet = 0,4020 g „ = 61,02 „.

2. Analyse: 0,3020 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3435 g NaCl =
0,6455 g angewandte Substanz gaben =
0,0590 g Mn_3O_4 = 9,14 %,
berechnet = 0,0589 g „ = 9,125 „ und
0,4180 g Na_2SO_4 = 64,75 „,
berechnet = 0,4175 g „ = 64,68 „.

III. Trennung von Mangan und Magnesium.

Zur Verwendung gelangten Manganammonsulfat und Magnesiumsulfat. Die Lösung dieser Salze wurde wiederum in den Tropftrichter gespült und, um die Abscheidung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern, mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Ebensoviel Säure wurde zum Ammoniak gegeben. Die Ausfällung des Mangans wurde nach der beschriebenen Tropfmethode vorgenommen, doch zeigte es sich, daß hierbei kleine Mengen von Magnesiumhydroxyd mitfielen. Wir lösten deshalb den Manganniederschlag in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure wieder auf, engten die Lösung ein und nahmen die Ausfällung des Mangans nochmals unter den gleichen Bedingungen, wie das erste Mal, vor. In den vereinigten Filtraten vom Manganniederschlag fällten wir das Magnesium (nach dem Einengen auf ein kleines Volumen) mit Ammoniak und Natriumphosphat als Magnesiumammoniumphosphat, filtrierten nach 24 Stunden ab und wuschen mit

Ammoniakwasser aus. Durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz führten wir das Salz in Magnesiumpyrophosphat über. Es besaß eine rein weiße Farbe und löste sich klar in verdünnter Salzsäure auf. Sind wägbare Mengen von Kieselsäure zugegen, so ist zu deren besonderer Bestimmung abzufiltrieren. Die Lösungen erwiesen sich immer als völlig manganfrei. Man beachte, daß 12—15 ccm konzentrierter Salzsäure die Grenzmenge beträgt, bei deren Gegenwart das Mangan noch absolut quantitativ herausfällt. Bei Zusatz noch größerer Mengen Säure beginnen Mangansparen gelöst zu bleiben.[1]) — Das erhaltene Manganoxydoxydul kann folgendermaßen auf sehr geringe Beimengung von Magnesia geprüft werden. Man übergießt dasselbe mit etwa 5 ccm Wasser, setzt 5 Tropfen Essigsäure (1 : 3) zu und verrührt das Ganze in der Kälte mit einem Glasstäbchen nicht länger als eine Minute, wobei man die gröberen Stückchen zerdrückt. Sodann wird die geklärte Flüssigkeit durch ein kleines Doppelfilter gegossen, nachdekantiert und das klare Filtrat mit überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat versetzt. Man überzeuge sich mikroskopisch, daß eine etwa erhaltene Trübung auch wirklich von entstandenem Magnesiumammoniumphosphat herrührt und nicht etwa aus Manganphosphat besteht. So geprüft, erwies sich das von uns gewogene Manganoxydoxydul stets als magnesiafrei, was auch die nochmalige Auflösung und Fällung desselben bestätigte.

1. Analyse:	0,3082 g	$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O +$
	0,6254 g	$MgSO_4 + 7H_2O =$
	0,9336 g	angewandte Substanz gaben =
	0,0601 g	Mn_3O_4 = 6,44 %,
berechnet =	0,0601 g	„ = 6,44 „ und
	0,2820 g	$Mg_2P_2O_7$ = 30,21 „
berechnet =	0,2826 g	„ = 30,27 „.
2. Analyse:	0,3203 g	$(Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O +$
	0,3011 g	$MgSO_4 + 7H_2O =$
	0,6214 g	angewandte Substanz gaben =
	0,0630 g	Mn_3O_4 = 10,14 %,
berechnet =	0,0625 g	„ = 10,06 „ und
	0,1362 g	$Mg_2P_2O_7$ = 21,92 „
berechnet =	0,1360 g	„ = 21,89 „.

[1]) Praktischer Leitfaden der Gewichts-Anal. von P. Jannasch, II. Aufl., S. 52.

IV. Trennung von Mangan und Calcium.

In der Kälte reagiert Kohlensäure mit Ammoniak unter Bildung von carbaminsaurem Ammon. Ist eine Calciumsalzlösung zugegen, so bildet sich dabei der leicht lösliche carbaminsaure Kalk. Da nun nach der Ozonmethode die Ausfällung des Mangans bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, so war hier die Möglichkeit einer unmittelbaren Trennung der beiden Metalle in ammoniakalischer Lösung gegeben. Wir benutzten zu diesem Zwecke Isländer Doppelspat und (da Sulfate nicht angewandt werden konnten) reines Manganoxydoxydul, das wir uns aus Manganammonsulfat durch Ausfällung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, Abfiltrieren und anhaltendes kräftiges Ausglühen bis zur Gewichtskonstanz darstellten. Die Salze wurden in wasserstoffsuperoxydhaltiger verdünnter Salzsäure gelöst und in den Tropftrichter gespült. Die Ausfällung mit Ozon nahmen wir auf die geschilderte Weise vor. Schon der erste Manganniederschlag war frei von Kalk. Er wurde bis zur Gewichtskonstanz geglüht und hatte eine homogene hellbraune Farbe. Zur Probe auf Kalkspuren säuerten wir in der bei der Trennung von Mangan und Magnesium beschriebenen Weise das Oxyd mit sehr verdünnter Essigsäure an, filtrierten und setzten zum klaren Filtrat oxalsaures Ammon. Die Lösung trübte sich selbst bei längerem Stehen nicht. Das Mangan war also frei von Calcium. Besitzt unter besonderen Versuchsverhältnissen, wie z. B. bei Gegenwart beträchtlicher Kalkmengen, das erzielte Manganoxydoxydul nicht das erforderliche normale Aussehen, so ist natürlich die Manganfällung zu wiederholen. Das Filtrat vom Manganniederschlag wurde auf dem Wasserbad eingeengt. Nach einiger Zeit schied sich reichlich Calciumkarbonat aus. Die Fällung kochten wir auf freiem Feuer lebhaft auf, setzten überschüssiges Ammoniumoxalat (frisch gelöst) hinzu und hielten dann noch 5 Minuten lang im Sieden. Sodann wurde abfiltriert, der Niederschlag mit Filter im Platintiegel erhitzt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Oxyd sah rein weiß aus. Löste man es in 2 ccm Wasser, zu dem man zwei Tropfen Salzsäure (1 : 1) hinzufügte, und versetzte es dann mit

Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd, so trat nicht die geringste Trübung auf. Es war also manganfrei.

1. Analyse: 0,3066 g Mn_3O_4 +
0,3232 g $CaCO_3$ =
0,6298 g angewandte Substanz gaben =
0,3070 g Mn_3O_4 = 48,75 %,
berechnet = 0,3066 g „ = 48,68 „ und
0,1809 g CaO = 28,72 „
berechnet = 0,1810 g „ = 28,74 „.

2. Analyse: 0,0607 g Mn_3O_4 +
0,2181 g $CaCO_3$ =
0,2788 g angewandte Substanz gaben =
0,0610 g Mn_3O_4 = 21,88 %,
berechnet = 0,0607 g „ = 21,77 „ und
0,1226 g CaO = 43,97 „
berechnet = 0,1221 g „ = 43,80 „.

V. Trennung von Mangan und Nickel.

Hierzu wurden die schwefelsauren Ammoniumdoppelsalze der beiden Metalle benutzt. Bei dem Nickelsalz hat man im besonderen darauf zu achten, daß dasselbe sicher kobaltfrei ist. Die Fällung gelingt auch hier nach der Tropfmethode ohne Schwierigkeiten, doch reißt der erste Manganniederschlag etwas Nickeloxydul mit. Löst man ihn aber (wie bei der Trennung von Mangan und Magnesium) direkt auf dem Filter in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure und fällt diese Lösung nochmals mit Ozon, so erhält man nunmehr ein völlig nickelfreies Mangansuperoxydhydrat. Das bis zur Gewichtskonstanz geglühte Manganoxydoxydul besaß eine hellbraune homogene Farbe. Sobald es durch kleine Nickelmengen verunreinigt ist, sieht es ungleichartig und dunkelfleckig aus, eine Erscheinung, die schon 0,0005 g Nickeloxydul deutlich hervorzurufen im stande sind. In Salzsäure gelöst und eingetrocknet, hierauf von neuem mit 2—3 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, zeigte das Mangansalz keine grüne Farbe mehr, war also frei von Nickel. — Die hellblauen Filtrate des Manganniederschlags werden vereinigt, auf wenige Kubikzentimeter Volumen eingeengt und zur Zerstörung der Ammonsalze mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd zur Trockene gebracht. Darauf säuerten wir den Rückstand mit wenig Salzsäure an, filtrierten

von ausgeschiedener Kieselsäure ab und verdünnten die klare Lösung mit heißem Wasser auf etwa 150 ccm. Gleichzeitig lösten wir im Bechergläschen einige Stücke chemisch reines Natriumhydroxyd mit warmem Wasser und setzten dann zur Lösung des Nickelsalzes unter stetigem Umrühren einen nur mäßigen Überschuß der Lauge zu. Die entstandene apfelgrüne Fällung erhält man 5 Minuten lang bedeckt im Sieden und filtriert den Niederschlag ab, um ihn schließlich als Nickeloxyd zu wägen. Dasselbe sah gleichmäßig dunkel gefärbt aus und gab, in 2—3 Tropfen Salzsäure (1:1) und 2—3 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd keine Fällung, war also manganfrei. Fügte man nun hierzu als Gegenprobe aus einer Einkubikzentimeterpipette ein Tröpfchen einer 10 prozent. Mangansulfatlösung = 0,0001 g Manganoxydul entsprechend, so stellte sich sofort eine deutlich sichtbare Fällung ein.

1. Analyse: 0,3168 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3025 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ =
0,6193 g angewandte Substanz gaben =
0,0610 g Mn_3O_4 = 9,85 %,
berechnet = 0,0618 g „ = 9,98 „ und
0,0585 g NiO = 9,45 „
berechnet = 0,0590 g „ = 9,53 „.

2. Analyse: 0,3145 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3399 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ =
0,6544 g angewandte Substanz gaben =
0,0613 g Mn_3O_4 = 9,37 %,
berechnet = 0,0613 g „ = 9,37 „ und
0,0661 g NiO = 10,10 „
berechnet = 0,0663 g „ = 10,13 „.

3. Analyse: 0,3047 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3280 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ =
0,6327 g angewandte Substanz gaben =
0,0593 g Mn_3O_4 = 9,37 %,
berechnet = 0,0594 g „ = 9,39 „ und
0,0637 g NiO = 10,07 „
berechnet = 0,0640 g „ = 10,12 „.

VI. Trennung von Mangan und Zink.

Verwendet wurde hierzu Manganammonsulfat und Zinksulfat. Der mit Ozon entstehende Niederschlag besaß wiederum die normale Beschaffenheit, sah dunkelbraun und großflockig

aus, ließ sich vorzüglich filtrieren und mit heißem Wasser auswaschen. Selbstverständlich kann man aber auch hier, wenn infolge irgendwelcher Analysenverhältnisse Zinkoxydmitreißungen zu vermuten sind, heiße ammoniakalische Ammonchloridauswaschungen (1 : 10) und daran anschließend bloße Ammoniakwaschungen (1 : 1) erfolgreich anwenden. Die Mangan-Zinktrennung gelingt bei der nötigen Sorgfalt in ihrer Ausführung durch einmalige Behandlung mit Ozon, denn das von uns gewogene Manganoxydoxydul besaß eine homogene, hellbraune Farbe und lieferte bei der Essigsäureprobe (s. w. o.) im Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammon keine Spur von Zinksulfid. Beimengungen von 0,001 g Zinkoxyd geben hierbei deutliche Flockenniederschläge und kaum wägbare Quantitäten dieses Oxyds nach kurzer Zeit Trübungen. Mit 0,0005 g bis 0,001 g Zinkoxyd verunreinigt, zeigt das Manganoxydoxydul im Tiegel an einzelnen Stellen helle Flecken und Streifen. — Das Filtrat des Manganniederschlags engten wir auf wenige Kubikzentimeter Volumen ein und dampften zum Schluß mehrfach mit wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure zur Trockne, um die Ammonsalze zu zerstören. Dann nahmen wir den Rückstand mit 3—5 ccm konzentrierter Salzsäure auf, filtrierten von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab, verdünnten die klare Lösung auf etwa 150 ccm und erhitzten zum Sieden. Jetzt löst man etwa 10 g chemisch reine Natriumkarbonat-Kristalle im Bechergläschen mit 20 ccm bis 30 ccm heißem Wasser und nimmt in der Kochhitze die Ausfällung des Zinks mit einem Überschuß des Fällungsmittels vor. Der Niederschlag sah weiß aus: ein Zeichen seiner Reinheit, da bereits 0,0005 g beigemengtes Mangan auffällig gelblich färbend einwirkt. Die Fällung wurde noch 20 Minuten lang im lebhaften Sieden erhalten, wobei weder durch den Geruch noch durch die Farbe eines in den Dampf gehaltenen Curcuma- bezw. Lackmuspapiers eine Spur freien Ammoniaks zu erkennen war. Das nach dem Abfiltrieren usw. erhaltene Zinkoxyd sah heiß hellgelb, kalt rein weiß aus, während selbst Spuren von Manganoxydoxydul ihm eine bräunliche Färbung erteilt haben würden. Es löste sich leicht in 2 Tropfen Salzsäure (1 : 1) klar auf und gab mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd keine Trübung, war also manganfrei.

Auch hier erfolgte stets die Gegenprobe durch eine Spur Mangansalz.

1. Analyse: 0,3103 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3163 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ =
0,6266 g angewandte Substanz gaben =
0,0605 g Mn_3O_4 = 9,66 %,
berechnet = 0,0605 g „ = 9,66 „ und
0,0904 g ZnO = 14,43 „
berechnet = 0,0895 g „ = 14,28 „.

2. Analyse: 0,2894 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3554 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ =
0,6448 g angewandte Substanz gaben =
0,0574 g Mn_3O_4 = 8,90 %,
berechnet = 0,0564 g „ = 8,75 „ und
0,1011 g ZnO = 15,68 „
berechnet = 0,1006 g „ = 15,60 „.

3. Analyse: 0,3147 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,2816 g $ZnSO_4 + 7H_2O$ =
0,5963 g angewandte Substanz gaben =
0,0609 g Mn_3O_4 = 10,21 %,
berechnet = 0,0614 g „ = 10,30 „ und
0,0786 g ZnO = 13,18 „
berechnet = 0,0797 g „ = 13,37 „.

VII. Trennung von Mangan und Cadmium.

Zur Ausführung dieser Trennung wurden die abgewogenen Mengen von Manganammonsulfat und schwefelsaurem Cadmium in ca. 10 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und in den Tropftrichter gebracht. Die Ausfällung des Mangans mit Ozon ging auf die beschriebene Weise vor sich. Da sich aber aus Sonderversuchen ergab, daß der erste Manganniederschlag stets kleine Mengen Cadmium mitreißt und im allgemeinen Cadmiumsalze in salmiakhaltigem Ammoniak schwerer löslich sind, als Zinksalze und verwandte Verbindungen, so lösten wir denselben von neuem in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure auf und unterwarfen die Flüssigkeit einer zweiten Behandlung mit Ozon. Der erzielte Niederschlag zeigte, wie auch sonst, die analytisch so vorzüglichen Eigenschaften, und das durch Glühen erhaltene Oxydoxydul besaß das Aussehen der reinen Manganverbindung. Es wurde in 1 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst und gab nach dem Verdünnen

auf etwa 40 ccm mit Schwefelwasserstoff nicht die geringste Trübung oder Gelbfärbung, zeigte sich also vollkommen frei von Cadmium. Alles vereinigte Filtrat des Manganniederschlags wurde zur Trockene gebracht, mit wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure bezw. Königswasser zur Vertreibung der Ammonsalze zweimal eingedampft und der Rückstand mit 3—5 ccm Salzsäure (1 : 5) wieder aufgenommen. Man filtriert nunmehr die Lösung von wenig ausgeschiedener Kieselsäure ab und fällt das Cadmium heiß mit einem geringen Überschuß einer Kaliumkarbonatlösung, welche man sich durch Auflösen von 10 g des reinen Salzes in etwa 30 ccm Wasser herstellt. Den Niederschlag kochten wir auf, wobei sich kein Geruch nach Ammoniak entwickelte, und ließen ihn dann 3—4 Stunden stehen, um ihn schließlich zu filtrieren und mit kaltem Wasser gründlich auszuwaschen. Manchmal liefen die ersten Tropfen trübe durchs Filter. In diesem Fall wechselt man das Becherglas, sobald sich das Filtrat klärt und gießt die trübe Flüssigkeit aufs Filter zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Fällung ist besondere Sorgfalt darauf zu legen, daß möglichst aller Niederschlag von dem Papier entfernt wird, da das bei der Veraschung durch Reduktion entstehende metallische Cadmium infolge seiner großen Flüchtigkeit Verluste erzeugt. Sehr angebracht ist es hier, das Filter vor seiner Verbrennung im Tiegel mit 2—3 Tropfen konzentrierter Ammonnitratlösung zu durchtränken. Vor dem Zugeben der Hauptmenge des Niederschlages läßt man den Tiegel zunächst erkalten und setzt darauf zum Glührückstand ebenfalls einige Tropfen Ammonnitratlösung. Jetzt erst bringt man alles Camiumkarbonat in den Tiegel und erhitzt vorsichtig, anfangs nur im offenen Luftbade, bis zur Gewichtskonstanz. Das so gewonnene Cadmiumoxyd sah hellbraun aus, löste sich leicht und farblos in 5 Tropfen Salzsäure (1 : 10) und gab in dieser Lösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nicht die geringste Trübung; das Cadmium war mithin manganfrei.

1. Analyse: 0,3278 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3360 g $CdSO_4 + {}^5/_3 H_2O$ =
0,6638 g angewandte Substanz gaben =
0,0637 g Mn_3O_4 = 9,60 %,
berechnet = 0,0639 g „ = 9,63 „

und

0,1720 g CdO = 25,91 %,
berechnet = 0,1728 g „ = 26,03 „.

2. Analyse: 0,3091 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,2613 g $CdSO_4 + {}^5/_3 H_2O$ =
0,5704 g angewandte Substanz gaben =
0,0606 g Mn_3O_4 = 10,62 %,
berechnet = 0,0603 g „ = 10,57 „ und
0,1346 g CdO = 23,60 „
berechnet = 0,1344 g „ = 12,56 „.

VIII. Trennung von Mangan und Kupfer.

Abgewogene Mengen Manganammonsulfat und Kupfervitriol wurden in warmem Wasser gelöst und in den Tropftrichter gespült. Die Ausfällung geschah wie bei den vorhergehenden Trennungen. Der erste Manganniederschlag riß aber sehr geringe Mengen Kupferoxyd mit, wie schon die Vorversuche ergaben. Wir lösten ihn daher, analog der Trennung von Mangan und Magnesium u. s. f. in wasserstoffsuperoxydhaltiger Salzsäure neuerdings auf und fällten die Lösung nochmals mit Ozon. Das nunmehr ausgefallene Mangansuperoxydhydrat hatte nach dem Glühen eine reine hellbraune Farbe, besaß also ein einwandfreies Aussehen, da bereits Beimengungen von 0,0005 g Kupferoxyd und weniger dem Präparate ein graubraunes bis schwarzfleckiges Aussehen verleihen. Zur chemischen Prüfung auf Kupfer lösten wir unser Manganoxydoxydul in 5 ccm konzentrierter Salzsäure in der Hitze und versetzten direkt mit überschüssigem Ammoniak. Die Lösung blieb völlig farblos, wonach das erhaltene Manganoxydoxydul als kupferfrei zu betrachten ist. Man überzeuge sich auch, daß dasselbe kein Eisenoxyd beigemengt enthält, was bei den mancherlei analytischen Operationen leicht hineingelangen kann. — Die Filtrate des Mangansuperoxydhydrats wurden vereinigt, zur Trockene gebracht, durch Eindampfen mit wasserstoffsuperoxydhaltiger Salpetersäure bezw. Königswasser von Ammonsalzen befreit und am Ende in 2 ccm Salzsäure (1:1) wieder aufgenommen. Man filtriert von einer geringen Menge Kieselsäure ab, verdünnt das Filtrat auf etwa 150 ccm und erhitzt die Lösung zum Sieden. Gleichzeitig löst man ca. 5 g chemisch reines Natriumhydroxyd mit 20—30 ccm

heißem Wasser im Bechergläschen und setzt nun tropfenweise das Alkali in ganz geringem Überschuß zu. Die schwarze Fällung erhielten wir während 15 Minuten in gelindem Sieden, wobei keine Ammoniakentwicklung wahrgenommen werden konnte, ließen ebenso lange absitzen und filtrierten dann die warme Flüssigkeit. Nach anhaltendem Auswaschen mit heißem Wasser, bis ein Tropfen des Filtrats beim Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterläßt, trocknet man das Filter bei 90°—100°, entfernt sodann möglichst vollkommen den Niederschlag von demselben und verascht es für sich. Darauf erst kommt die im glatten Porzellanschälchen bei Seite gestellte Hauptmenge Kupferoxyd zum kräftigen Ausglühen bis zur Gewichtskonstanz. Das gewogene Oxyd gab, mit wenig Salzsäure (1:1) eingedampft und mit zwei Tropfen Salzsäure (1:10) wieder aufgenommen, auf Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd keine Trübung, war also manganfrei.

1. Analyse: 0,3261 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3975 g $CuSO_4 + 5H_2O$ =
0,7237 g angewandte Substanz gaben =
0,0628 g Mn_3O_4 = 8,68 %,
berechnet = 0,0636 g „ = 8,79 „ und
0,1266 g CuO = 17,49 „
berechnet = 0,1267 g „ = 17,51 „.

2. Analyse: 0,2941 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ +
0,3309 g $CuSO_4 + 5H_2O$ =
0,6250 g angewandte Substanz gaben =
0,0567 g Mn_3O_4 = 9,07 %,
berechnet = 0,0574 g „ = 9,18 „ und
0,1050 g CuO = 16,80 „
berechnet = 0,1055 g „ = 16,88 „.

Nicht gelang es, nach dem Ozonverfahren die Trennung von Mangan und Kobalt quantitativ durchzuführen, da dem Manganniederschlag stets größere Mengen Kobalt beigemengt blieben, wie solches schon früher von Jannasch und seinen Schülern bei der Wasserstoffsuperoxydmethode beobachtet worden ist. Über die sich hier zunächst noch anschließende Trennung von Mangan und Chrom im Ozonstrome werden wir später Mitteilung machen.

Unsere Arbeiten über quantitative Fällungen und Trennungen durch Ozon werden fortgesetzt. Wir beschäftigen uns zur Zeit noch mit Trennungen von Titan, Uran, Eisen, Zirkon und Thorium, desgleichen mit der Fällung und Trennung des Wismuts und anderer Metalle, und ferner mit der Überführung sauerstoffarmer Säuren, wie der salpetrigen Säure u. s. f., in ihre höheren Oxydationsstufen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1906.

Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren;

von

R. Gnehm und O. Knecht.[1])

Das Studium der Nitrophenolsulfonsäuren ist von uns in doppelter Absicht aufgenommen worden.

Zunächst schien es wünschenswert, das Verhalten der Nitrophenole und deren Äther gegen Sulfonierungsmittel einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und dadurch ungenaue, zum teil sich widersprechende Angaben in der Literatur zu ergänzen bezw. aufzuklären.

Damit war die Möglichkeit der Gewinnung uns interessierender Sulfonchloride gegeben, deren Überführung in Merkaptane und Disulfide versucht werden sollte. Körper der letzteren Art konnten möglicherweise ein besonderes Interesse beanspruchen, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Thiazinen, von denen nahe Beziehungen zu gewissen Sulfinfarben erwartet werden durften.

Schwierigkeiten, die uns nach gesammelten Erfahrungen auf ähnlichem Gebiete nicht ganz unerwartet begegneten, hinderten die Erreichung des letzten Zieles.

---

[1]) Auszug aus der Dissertation des Herrn Oskar Knecht: „Zur Kenntnis der Nitrophenolsulfonsäuren", 1906.

Sulfonierung der Nitrophenole.

Zur systematischen Bearbeitung suchten wir neben den längst gehandhabten Sulfonierungsmethoden auch neuere Vorschläge, deren es im Laufe der Jahre verschiedene und erfolgreiche gegeben hat, zu berücksichtigen.

Unter diesen erwähnen wir: die Verstärkung der Wirkung der Schwefelsäure durch Kapillarwirkung[1]); durch Katalysatoren wie Borsäure, Aluminiumsulfat[2]), Quecksilber und Merkurosulfat[3]) (letztere mit speziell dirigierendem Einfluß); die Anwendung von sog. Alkalipolysulfaten[4]) (ob die Einwirkung dieser zu der Kategorie der katalytisch beschleunigenden Reaktionen zu zählen ist, oder ob lediglich die höhere Temperatur mitspielt, ist unentschieden), von Chlorsulfonsäure, von Sulfurylchlorid; die Oxydation von Sulfinsäuren[5]) und von Merkaptanen[6]), die aus den entsprechenden Amidoverbindungen leicht darstellbar sind[7]); die Darstellung von Amidosulfonsäuren aus Bisulfiten und Nitroso- und Nitrokörpern.[8])

I. Sulfonierung des o-Nitrophenols.

Von den vier theoretisch möglichen Monosulfonsäuren des o-Nitrophenols kennt man die 2-Nitrophenol-4-sulfonsäure.

Kekulé[9]) erhielt diese im Jahre 1867 durch Behandeln von o-Nitrophenol mit rauchender Schwefelsäure und schrieb ihr in wasserfreiem Zustande den Schmelzp. 122° zu. Wenige Jahre später gelangten Kolbe und Gauhe[10]) durch Nitrierung von Phenol-p-sulfonsäure zu demselben Körper, den auch

---

[1]) D. R. P. 71,556.

[2]) Weidel u. Murmann, Monatshefte f. Ch. XVI, 750 (1895).

[3]) Iljinski, Ber. 36, 4194; R. E. Schmidt, Ber. 37, 66; Fr. P. 332,709 u. 333,144.

[4]) D. R. P. 113,784.

[5]) Gattermann, Ber. 32, 1142; D. R. P. 95,830.

[6]) Willgerodt, Mohr, dies. Journ. [2] 34, 117.

[7]) Gattermann, a. a. O.; Leuckart, dies. Journ. [2] 41, 179; Friedländer u. Mauthner, Z. f. Farben- u. Textil-Ch. 1904, 335.

[8]) D. R. P. 65,236 und 71,368; E. P. 2468, Ch. Zt. 1900, 504.

[9]) Jahresber. Chemie 1867, 641.

[10]) Ber. 2, 332; Ann. Chem. 147, 71.

Mazurowska[1]) und Armstrong[2]) mit Hilfe von Chlorsulfonsäure aus o-Nitrophenol darstellen konnten. Weitere Angaben finden sich verstreut in Abhandlungen von Nietzki und Lerch[3]), Goslich[4]) und in einem Patent von Koehler.[5]) Die Konstitution des von Goslich gewonnenen Produktes ist nicht ganz sicher festgestellt. Schließlich ist von Borgmann[6]) in einer Patentanmeldung die Bildung derselben Säure aus o-Chlornitrobenzol-p-sulfonsäure beschrieben worden.

1. Sulfonierung nach Kekulé.

Kekulés Arbeit enthält keine präzisen Angaben über die Stärke der Schwefelsäure, deren Einwirkungsdauer, über die Temperaturverhältnisse usw. Eine Wiederholung seiner Versuche ergab keine neuen Tatsachen. Wir verfuhren folgendermaßen:

10 g durch Destillation mit Wasserdampf gereinigtes und getrocknetes o-Nitrophenol werden fein gepulvert und in kleinen Portionen in eine Mischung aus 10 g Monohydrat mit 25 g 25 prozent. Oleum bei gewöhnlicher Temperatur und unter stetigem Umrühren eingetragen. Man überläßt dann die gelbbraune Lösung während 5—6 Stunden sich selbst, erwärmt hierauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, gießt die dunkle Flüssigkeit auf Eis, kocht kurz auf und filtriert von schwarzen Produkten ab. Das Filtrat gibt an Äther nur Spuren von unangegriffenem Nitrophenol ab; es wird zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure siedend mit Baryumkarbonat neutralisiert, und zwar so weit, daß sich das leicht lösliche saure Baryumsalz bildet. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages entfernt man im Filtrat das Baryum mit der eben ausreichenden Menge Schwefelsäure, filtriert abermals und neutralisiert genau mit Soda. Das neutrale Natriumsalz kann seiner großen Kristallisationsfähigkeit wegen leicht rein erhalten werden. Ausbeute 45 %.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 13, 171.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1871, 321.
[3]) Ber. 21, 3220.
[4]) Ann. Chem. 180, 105.
[5]) D. R. P. 67,074.
[6]) P. A. 15,933 (1894); Friedländer IV, 39.

Ein anderes, rascher zum Ziele führendes Verfahren gestaltet sich folgendermaßen: Nach dem Eingießen in Wasser wird filtriert, das Filtrat auf ca. 200 ccm eingedampft und bei Siedehitze mit so viel festem Kochsalz versetzt, daß ein geringer Teil davon ungelöst bleibt: Beim Abkühlen scheiden sich die blaßgelben Nadeln des sauren Natriumsalzes in fast reinem Zustande aus.

2. Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure.

Nach Mazurowska[1]) lassen sich die Nitrophenole schwerer in die Sulfonsäuren überführen als das Phenol selbst; sie hat aus diesem Grunde die Einwirkung der Chlorsulfonsäure bei Wasserbadtemperatur vorgenommen (wie sich bald herausgestellt hat, ist dies nicht notwendig, sondern eher schädlich), das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und die Säure auf übliche Art isoliert. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde ganz anders operiert: Ein weites trockenes Reagensglas wurde mit 5 g feinst gepulvertem o-Nitrophenol beschickt, 10 ccm über Chlorcalcium getrockneter Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, die Öffnung mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen und durch einen kleinen Tropftrichter 4,1 g frisch destillierte Chlorsulfonsäure langsam zufließen gelassen: Nach den ersten 4—5 Tropfen war alles Nitrophenol mit braunroter Farbe in Lösung gegangen; nach einigen Minuten schied sich ein hellgelber, kristallinischer Niederschlag aus und gleichzeitig entwickelten sich Ströme von Salzsäuregas; die Masse erwärmte sich etwas und wurde deshalb mit kaltem Wasser gekühlt. Sobald die heftige Reaktion nachließ, wurde der Rest des Chlorhydrins zugegeben und das Ganze eine Stunde lang ruhen gelassen. Vermittelst eines trockenen Luftstroms wurde der Schwefefelkohlenstoff verdunstet, der vollständig trockene Rückstand mit möglichst wenig absolutem Essigäther[2]) aufgelöst, durch ein getrocknetes Hartfilter gegossen, das Filtrat mit so viel 60° warmem, absolutem Benzol versetzt, bis eine schwache Opaleszenz entstand und unter Chlorcalciumverschluß

---

[1]) Mazurowska, a. a. O.

[2]) Der Essigäther darf keine Spur von Feuchtigkeit enthalten!

langsam abkühlen gelassen: Nach einigen Stunden hatten sich große farblose sechsseitige Tafeln und Prismen ausgeschieden, welche mit trockenem Benzol gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet wurden. Schmelzpunkt 140° bis 141°.

Aus dem Benzolessigätherfiltrat konnten durch Abdunsten noch weitere Mengen gewonnen werden.

Untersuchung der Kristalle vom Schmelzp. 140° bis 141°. Diese enthielten noch Lösungsmittel, welches durch Erhitzen auf 80°—90° im Vakuum entfernt werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde aus trockenem Chloroform umkristallisiert. Die erhaltenen diamantglänzenden Prismen waren analysenrein und zeigten den konstanten Schmelzpunkt 141° bis 142°.[1])

Sie wurden sorgfältig im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann im Vakuum unter absolutem Feuchtigkeitsabschluß auf 80°—90° erwärmt; es fand wiederum starke Gewichtsabnahme statt.

0,1540 g Substanz gaben 0,0233 g Chloroform.

	Ber. für $(C_6H_5O_6NS)_3 + CHCl_3$:	Gefunden:
$CHCl_3$	15,37	15,14 %.

Mit dem von Kristallchloroform befreiten Produkt wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,1244 g Substanz gaben 6,8 ccm N bei 16° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_5O_6NS$:	Gefunden:
N	6,40	6,20 %.

Es lag tatsächlich eine Nitrophenolmonosulfonsäure vor. Die Schmelzpunktsdifferenz von + 20° gegenüber den Kekuléschen Angaben erklärt sich aus dem Umstande, daß Kekulé seine Schmelzpunktsbestimmung ohne Zweifel mit einer unvollständig getrockneten Säure vorgenommen hatte, was bei der großen Hygroskopizität der Säure leicht begreiflich ist.

Konstitution und Eigenschaften der o-Nitrophenol-p-sulfonsäure. Zufolge ihrer Bildung aus o-Nitro-

[1]) Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

phenol einerseits und aus Phenol-p-sulfonsäure andererseits ist die Konstitution dieser Sulfonsäure erwiesen.

Durch Reduktion geht sie in die o-Aminophenol-p-sulfonsäure[1]) über; Chlorwasser bewirkt Austausch der Sulfongruppe gegen Chlor; zugleich wird ein Wasserstoffatom des Benzolkernes ebenfalls durch Chlor substituiert.[2]) Die Haftfestigkeit der Sulfongruppe ist eine ziemlich geringe: diese kann durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° und Einblasen von überhitztem Wasserdampf abgespalten werden.[3]) Was die Säure vor allem kennzeichnet, ist ihr Verhalten gegen organische Lösungsmittel; sie ist, im Gegensatz zu den anderen Sulfonsäuren, spielend leicht löslich in Essigäther, Alkohol, Äther, sowie in heißem Chloroform, vorausgesetzt, daß sowohl Sulfonsäure wie Lösungsmittel vollständig trocken sind.

Die Salze der o-Nitrophenol-p-sulfonsäure sind fast alle bekannt und zum Teil eingehend untersucht. Für das neutrale Kaliumsalz existieren über den Kristallwassergehalt abweichende Angaben ($^1/_2$, 1 und 2 aq.). Nach unseren Untersuchungen enthält es 1 Mol. Wasser.

0,2397 g Substanz gaben 0,0135 g H_2O.

	Ber. für $C_6H_3O_6NSK_2 + 1H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,75	5,63 %.

3. Sulfonierung bei Gegenwart von Quecksilber.

Iljinski und R. E. Schmidt haben gezeigt, daß die Gegenwart minimaler Mengen an Quecksilber oder an Quecksilbersalzen genügt, um in gewissen Fällen die Sulfonierung in ganz andere Bahnen zu lenken. So liefert beispielsweise Anthrachinon bei der Einwirkung von Oleum fast ausschließlich die β-Monosulfonsäure; daneben entsteht, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, in verschwindend kleiner Menge α-Säure, sowie man aber etwas Quecksilber zu Hilfe nimmt, tritt der Schwefelsäurerest ausschließlich in α-Stellung ein.

Wenn man o-Nitrophenol mit Oleum und etwas Queck-

[1]) Post, Ann. Chem. 205, 51; F. P. 345,084 [Kalle].
[2]) Armstrong, Ber. 5, 540.
[3]) D. R. P. 43,515.

silber zusammen erhitzt, so findet zunächst keine deutliche Einwirkung statt. Erst bei Temperaturen, die über 100° liegen, beginnt die Reaktion; bei 140°—145° setzt eine so plötzliche Wirkung ein, daß die Reaktionsmasse explosionsartig zum Gefäß hinausgeschleudert wird. Um die Geschwindigkeit auf das richtige Maß zurückzuführen, darf die Temperatur nur sehr allmählich gesteigert werden: 10 g o-Nitrophenol werden feinst pulverisiert und in kleinen Portionen in 20 g Oleum von 25 % SO_3-Gehalt eingetragen, dann 0,05 g Quecksilber hinzugefügt und das Ganze 2—4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit beläßt man die Mischung 5 Stunden lang in einem Ölbad von 100° bis 105° und sorgt durch einen kleinen Rührer für kräftige Bewegung, um lokale Überhitzung zu vermeiden. Nun läßt man die Temperatur langsam auf 115°, später auf 125° steigen und gibt in die Schmelze ein Thermometer ein. Da die Reaktion einen stark exothermen Verlauf nimmt, wird man beobachten, daß die Temperatur der Schmelze beträchtlich höher ist als diejenige des Bades. Man wartet ruhig ab, bis beide Thermometer denselben Stand zeigen, und erhitzt dann sehr vorsichtig weiter, bis man den Eintritt einer gleichmäßigen Blasenbildung beobachtet; darauf steigert man die Badtemperatur auf 150° (Temperatur der Schmelze 144°) und behält diese während einer halben Stunde bei. Damit ist die Reaktion beendet, man gießt nach dem Abkühlen auf Eis, filtriert von schwarzen Zersetzungsprodukten ab und neutralisiert kochend mit Baryumkarbonat.[1]) Das Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen; es liefert ein braunes, kristallinisches Pulver; man wäscht dieses mit absolutem Alkohol, löst es in wenig Wasser, kocht die Lösung einige Zeit mit Baryumkarbonat und Tierkohle und fällt das Filtrat fraktioniert mit Alkohol. Die zuerst ausgefallenen Anteile werden nach dem Waschen mit Alkohol wiederum in Wasser gelöst, dann mit Alkohol versetzt und dieselben Operationen mit der jeweiligen ersten Fraktion noch fünfmal wiederholt. Das auf diese Weise erhaltene Endprodukt wird im Vakuum bei

[1]) Kreide ist hier nicht verwendbar, weil die Calciumsalze einer Reinigung nicht zugänglich sind.

96° — 100° getrocknet. Es bildet ein schmutzig gelbes Pulver.

1. 0,2357 g Substanz gaben 4,8 ccm N bei 19° und 720 mm (CuO).
2. 0,2918 g Subst. gaben 5,7 ccm N bei 20° und 716 mm ($PbCrO_4$).
3. 0,3325 g Substanz gaben 0,2412 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6HO_{11}NS_3Ba_2$:	Gefunden:	
N	2,16	2,25	2,13 %
Ba	42,21	42,69	— „.

Aus der Analyse ergibt sich für die Substanz die Formel

$$C_6H.NO_2 \begin{cases} -O \\ -SO_3 \end{cases} Ba \qquad \begin{cases} -SO_3 \\ -SO_3 \end{cases} Ba$$

Die freie Nitrophenoltrisulfonsäure konnte ihrer Löslichkeitseigenschaften wegen nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Verarbeitung der Mutterlaugen. Nach mühsamen Reinigungsoperationen gelang es, aus den Mutterlaugen schöne, prismatische Kristalle zu gewinnen, die jedoch keine einheitliche Substanz darstellen. Eine Trennung gelang nicht.

Zusammenfassung. 1. Das o-Nitrophenol liefert bei direkter Sulfonierung mit Oleum oder mit Chlorsulfonsäure nur eine Sulfonsäure $OH:NO_2:SO_3H = 1:2:4$.

2. Wird die Sulfonierung unter Anwendung von Quecksilber als Katalysator vorgenommen, so resultieren Gemische von verschiedenen Sulfonsäuren, von welchen einzig eine o-Nitrophenoltrisulfonsäure in Form ihres neutralen Baryumsalzes in reinem Zustande isoliert werden konnte.

II. Sulfonierung des m-Nitrophenols.

Über die Sulfonierung des m-Nitrophenols liegen noch gar keine Angaben vor.

1. Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure.

1 Mol. (5 g) m-Nitrophenol wurde in trockenem und fein gepulvertem Zustande mit 10 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff übergossen und 1 Mol. (3,8 g) frisch destillierte Chlor-

sulfonsäure unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit langsam zutropfen gelassen. Nach Beendigung der starken Salzsäureentwicklung wurde der Schwefelkohlenstoff entfernt, der Rückstand mit warmem Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Petroläther versetzt. Die abgeschiedenen Kristalle erwiesen sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

2. Sulfonierung mit Monohydrat.

Mit Hilfe von Monohydrat, dessen Wirkung durch Beigabe von Oleum erhöht wird, läßt sich das m-Nitrophenol leicht in eine Monosulfonsäure überführen. Dabei wurde zugleich die Beobachtung gemacht, daß der m-Nitrokörper der zerstörenden Wirkung der Schwefelsäure einen ungleich größeren Widerstand zu bieten vermag, als seine beiden Isomeren; man kann also die Reaktion bei höherer Temperatur vornehmen und dadurch wesentlich abkürzen, ohne daß größere Mengen an Zersetzungsprodukten gebildet werden.

Es werden beispielsweise 5 g fein gepulvertes m-Nitrophenol portionenweise in eine Mischung von 5 g Monohydrat und 12,5 g Oleum von 25 % Anhydridgehalt bei Zimmertemperatur eingetragen; hierauf wird die braune Lösung 30—40 Stunden lang auf 90° erwärmt und dann auf Eis gegossen. Hier empfiehlt es sich nicht, unverändertes Ausgangsmaterial durch Äther zu entfernen, weil auch ziemlich bedeutende Mengen der Sulfonsäure in den Äther übergehen; man neutralisiert direkt mit Baryumkarbonat bei Siedehitze, bis sich eben die roten Kristalle des neutralen Barytsalzes auszuscheiden beginnen, bringt diese durch Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder in Lösung, filtriert und fällt aus dem Filtrat das Baryum mit der ausreichenden Schwefelsäuremenge. Es wird nochmals filtriert, das Filtrat mit Sodalösung möglichst genau neutralisiert und eingedampft. Das neutrale Natriumsalz scheidet sich grobkristallinisch aus und kann leicht gereinigt werden.

Die Mutterlaugen enthalten neben sulfonsaurem Salz und etwas überschüssiger Soda m-Nitrophenolnatrium. Man versetzt diese bei Siedehitze mit einer filtrierten, heißen Baryumchloridlösung. Es scheidet sich sofort m-nitrophenolsulfonsaures Baryum mit etwas Baryumkarbonat gemischt ab; durch

Ansäuern und Ätherextraktion wird aus dem Filtrat nicht angegriffenes m-Nitrophenol zurückgewonnen (0,35 g).

Die Ausbeute an reinem, neutralem Natriumsalz beträgt 65—70%; isomere Salze konnten nicht isoliert werden.

3. Sulfonierung bei Gegenwart von Hg_2SO_4.

Wie oben (unter 2) beschrieben, wurde Nitrophenol mit Monohydrat zur Einwirkung gebracht; außerdem wurde 0,01 g Merkurosulfat (auf 5 g Nitroverbindung) hinzugegeben, das Ganze vorsichtig während einer Stunde auf 130° gehalten und dann auf Eis ausgegossen. Es resultierte schließlich die gleiche Sulfonsäure wie oben, aber in viel kleinerer Ausbeute.

Eigenschaften der m-Nitrophenolsulfonsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}-OH\\-NO_2\\-SO_3H\end{cases} + 4H_2O.$$

Die freie m-Nitrophenolsulfonsäure wird aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt und durch Umkristallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Sie bildet große, farblose, durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die in kaltem Wasser spielend löslich sind. Erwärmt man einen solchen Kristall auf 50°—60°, so löst er sich in seinem Kristallwasser auf; erwärmt man auf 100°, so hinterbleibt schließlich die wasserfreie Säure. Diese ist äußerst hygroskopisch, in absolutem Essigäther in der Kälte leicht löslich und kann daraus mit Benzol oder Petroläther in Kristallen erhalten werden, welche im zugeschmolzenen Röhrchen undeutlich zwischen 105° und 107° (Vorbad 70°) schmelzen. Wird die wasserfreie Säure über ihren Schmelzpunkt erwärmt, so bemerkt man die Bildung eines geringen Sublimates von weißen Nadeln, welche wohl aus m-Nitrophenol bestehen dürften.

Versetzt man eine wässerige Lösung der Sulfonsäure mit Bromwasser, so entsteht in der Kälte eine milchige Trübung, die beim Erwärmen verschwindet. Nach dem Abkühlen scheiden sich schneeweiße Nadeln aus, welche zweifellos aus Dibromnitrophenol bestehen.[1])

[1]) Armstrong, Ber. 5, 540.

0,3845 g Substanz gaben 0,0964 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3O_6NS + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	24,74	25,07 %.

0,1004 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,0779 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_3O_6NS$:	Gefunden:
S	11,00	10,67 %.

In der neuen Verbindung ist die Stellung der Sulfongruppe nicht bestimmt worden. Als Grundlage für eine einwandsfreie Konstitutionsbestimmung könnte vielleicht die von Willgerodt durch Oxydation von 1,3-Dinitro-4-thiophenol dargestellte 1,3-Dinitrobenzol-4-sulfonsäure[1]) dienen.

Salze der m-Nitrophenolsulfonsäure. Das neutrale Natriumsalz,

$$C_6H_3\begin{cases}-ONa\\-NO_2\\-SO_3Na\end{cases}\quad\text{(ohne Wasser)},$$

kristallisiert in orangeroten Nadeln mit goldenem Schimmer oder in dunkel granatroten, monoklinen Prismen; es ist in H_2O ziemlich leicht löslich.

0,3101 g Substanz gaben 0,1676 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_6H_3O_6NSNa_2$:	Gefunden:
Na	17,48	17,42 %.

Das saure Natriumsalz bildet hellgelbe, glänzende Nädelchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem ziemlich schwer löslich sind.

Das neutrale Baryumsalz,

$$C_6H_3\begin{cases}-NO_2\\-O\\-SO_3\end{cases}\!\!>Ba + 1H_2O.$$

Prachtvolle, chinizarinrote Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem sehr schwer löslich sind. Die Kristalle enthalten 1 Mol. Kristallwasser, welches außerordentlich fest haftet und erst beim Erhitzen auf 230° im Vakuum entweicht; bei stärkerem Erhitzen findet partielle Zersetzung statt.

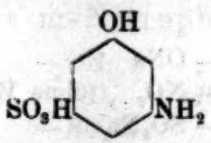
---

[1]) Willgerodt u. Mohr, dies. Journ. [2] 34, 17.

0,3653 g Substanz gaben 0,0181 g H_2O. 0,3502 g Substanz gaben 0,2198 g $BaSO_4$ und 0,2137 g Substanz gaben 0,1326 g $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_6NSBa + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	4,83	4,95	— %
Ba	36,89	36,85	36,52 „

m-Amidophenolsulfonsäure. Amidophenolsulfonsäuren, welche Hydroxyl- und Aminogruppe in der m-Stellung enthalten, kennt man bis jetzt drei; eine vierte, die in neuerer Zeit von Klappert[1]) durch Elektrolyse von m-Nitrophenol in schwefelsaurer Lösung erhalten wurde, dürfte voraussichtlich mit einer der bekannten identisch sein. Von diesen ist nur für die Amidophenolsulfonsäure V die Konstitution sicher bewiesen, und zwar kommt ihr folgendes Formelbild zu:



Sie entsteht nach dem D. R. P. 79,120 aus Anilindisulfosäure durch Erhitzen mit Alkalien.

Die Amidophenolsulfonsäure III wird ebenfalls aus einer Anilindisulfonsäure dargestellt, und zwar aus der durch Sulfonierung von Metanilsäure erhaltenen (D. R. P. 71,229, 74,111). Die Bildung aus Metanilsäure gibt allein noch keine Garantie für die 1,3-Stellung von OH und NH_2-Gruppe; nun liefert aber die Säure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° m-Amidophenol, und daraus kann ein Schluß auf die Konstitution gezogen werden. Die Stellung der Sulfongruppe ist unbekannt.

Wird die Säure III mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich die Amidophenolsulfonsäure IV (D. R. P. 70,788).

Diese Säure entsteht auch direkt durch Sulfonierung von m-Amidophenol, ferner aus m-Amidophenoldisulfonsäure[2]) mit konzentrierter Schwefelsäure (D. R. P. 84,143). Die Sulfongruppe befindet sich wahrscheinlich in p-Stellung zur Hydroxylgruppe.

---

[1]) Zeitschr. Elektrotech. 8, 791 (1902).

[2]) Ber. 28 R, 963; D. R. P. 83,447.

Mit Säure IV ist vielleicht die durch Reduktion von m-Nitrophenolsulfonsäure erhaltene Verbindung identisch, wie aus dem Gesamtverhalten der Säure und ihrer Salze vermutet werden kann. Zu ihrer Darstellung werden 4 g m-nitrophenolsulfonsaures Baryum in Wasser suspendiert, mit 1 g konz. Schwefelsäure das Baryum gefällt und das Filtrat mit 30 g 10 prozent. Salzsäure versetzt. Durch allmähliches Eintragen von 5 g granuliertem Zinn wird die Reaktion eingeleitet; es beginnen sich nach einigem Stehen feine Nädelchen auszuscheiden, deren Bildung durch 1—2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad beschleunigt werden kann. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser und extrahiert daraus das Reduktionsprodukt mit heißem Wasser; die sich etwas färbenden Lösungen werden kurze Zeit mit wenig Tierkohle aufgekocht und liefern derbe, weiße Nadeln der gesuchten m-Amidophenolsulfonsäure.

Von den Salzen ist das Natriumsalz äußerst leicht in Wasser löslich.

Das saure Baryumsalz,

$$\begin{matrix} -OH & OH- \\ C_6H_3-NH_2 & NH_2-C_6H_3 \\ -SO_3-Ba-SO_3- \end{matrix} + 3H_2O,$$

entsteht leicht, wenn man die Amidosäure mit überschüssigem Baryumkarbonat kocht. Es ist also in dieser Verbindung, ebenso wie im m-Amidophenol, die Hydroxylgruppe in ihren sauren Eigenschaften durch die gleichzeitig anwesende Amidogruppe derart abgeschwächt, daß sie nicht mehr zur Salzbildung befähigt ist. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagiert neutral und scheidet beim Verdampfen bräunliche Nadeln und Prismen ab, die sich mit den Seitenflächen zu größeren Aggregaten zusammenlagern.

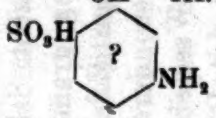
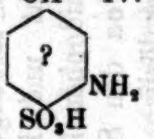
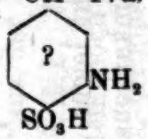
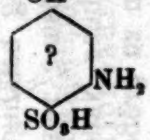
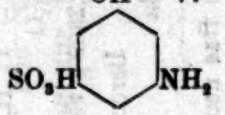
0,3530 g Substanz (lufttrocken) gaben 0,0335 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8N_2S_2Ba + 4H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,52	9,49 %.

0,2309 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,1061 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8N_2S_2Ba$:	Gefunden:
Ba	26,75 [1])	27,05 %.

[1]) Das neutrale Baryumsalz würde 42,34 % Ba verlangen.

Verhalten	 III.	 IV.	Red. prod.  IVa.	Klappert 	 V.
gegen H_2O:	mäßig löslich in kaltem leicht in heißem	schwer löslich in kaltem leichter in heißem	wie IV	löslich	ziemlich leicht löslich
gegen $FeCl_3$[1])	sehr schwach rötlich	intensiv weinrot	wie IV	—	sehr schwach bräunlichrot
gegen HCl:	bei 170° ⟶ m-Amidophenol	wie III	—	—	bis 200° kein m-Amidophenol
Na-Salz:	leicht löslich	sehr leicht löslich	wie IV	—	sehr leicht löslich
Ba-Salz:	Derbe Kristalle in H_2O leicht löslich + $3H_2O$	Hellbräunliche zu Krusten vereinigte Kristalle + $3H_2O$	wie IV	—	Nadeln oder Blättchen ohne H_2O

[1]) Zur Ausführung dieser Reaktion diente eine verdünnte, neutrale $FeCl_3$-Lösung, ferner eine Lösung von 1 g Amidosäure in 1 Liter Wasser.

Zum Vergleich der bisherigen und der neu dargestellten m-Amidosulfonsäuren möge vorhergehende Tabelle dienen.

Zusammenfassung.

1. Das m-Nitrophenol liefert bei direkter Sulfonierung mit Monohydrat nur eine Sulfonsäure.
2. Chlorsulfonsäure vermag keine Sulfonsäure zu bilden.
3. Die Gegenwart eines Katalysators ändert den Reaktionsverlauf nur in quantitativer Beziehung.

III. Sulfonierung des p-Nitrophenols.

Von den zwei theoretisch möglichen Monosulfonsäuren des p-Nitrophenols war bis vor wenigen Jahren nur diejenige bekannt, welche die Sulfongruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe enthält. Diese Säure ist leicht darstellbar durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitrophenol.[1]) Zu der gleichen Verbindung gelangte Stuckenberg[2]), als er Phenol-o-sulfonsäure nitrierte, auch Koehler[3]) beobachtete deren Auftreten bei der Pikrinsäuredarstellung.

Erst im D. R. P. 150,985 (Kalle) vom 15. Mai 1900 findet sich eine Notiz über die 1,4-Nitrophenol-5-sulfonsäure. Wenn man nämlich p-Nitroacetmetanilsäure mit einer Natronlauge von 40° Bé 3 Stunden lang auf 120°—130° erhitzt, so entsteht neben wenig Nitroresorcin die obige Säure. Nach einem neueren Patent[4]) kann an Stelle von Ätznatron eine konzentrierte Sodalösung verwendet werden, was den Vorteil hat, daß kein Nitroresorcin entsteht. Die Nitrophenolsulfonsäure geht, wie dies schon in den Kalleschen Patenten erwähnt ist, bei der Reduktion glatt in die entsprechende Amidoverbindung über, welche in letzter Zeit von Schulz und Stäble[5]) und von der Berliner Aktiengesellschaft[6]) auf ganz anderem Wege erhalten worden ist.

---

[1]) Post, Ber. 5, 852 (1872); Ann. Chem. 205, 38 (1880); Körner, Jahresber. d. Ch. 1872, 604.

[2]) Stuckenberg, Ann. Chem. 205, 45 (1880).

[3]) D. R. P. 67,074.

[4]) D. R. P. 153,123 (Kalle).

[5]) Dies. Journ. [2] 60, 334 (1904).

[6]) Deutsche P. A. 11,207 (1905).

I. Sulfonierung nach Post.

Das Ausgangsmaterial wurde durch Wasserdampfdestillation vollständig von o-Nitrophenol befreit, hierauf aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und über Chlorcalcium getrocknet.

2 g dieses Produktes wurden fein gepulvert und allmählich in das vierfache Volumen 25 prozent. Oleum eingetragen; die rotbraune Lösung wurde 60—80 Stunden lang im Eisschrank stehen gelassen, auf Eis gegossen und von harzigen Produkten abfiltriert. Die Menge dieser letzteren wächst mit der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure, andererseits ist es für gute Ausbeuten von Vorteil, die Reaktionsmasse längere Zeit stehen zu lassen. Die Aufarbeitung der vorher noch mit Äther behandelten Flüssigkeit geschah nicht nach der etwas umständlichen Postschen Methode, sondern auf gewöhnliche Weise: durch Neutralisation mit Kreide. Das neutrale Calciumsalz wurde durch wiederholtes Umkristallisieren unter Tierkohlezusatz in den charakteristischen kanariengelben Nadeln erhalten. Ausbeute 45 %.

0,3621 g Substanz gaben 0,1612 g $CaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_6NSCa + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
Ca	13,24	13,09 %.

2. Sulfonierung nach Körner.

5 g fein gepulvertes p-Nitrophenol wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 5 g 25 prozent. Oleum eingetragen und die Mischung $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Reinigung des Calciumsalzes gestaltete sich hier schwieriger als bei dem Postschen Verfahren. Ausbeute 25—30 %.

0,5482 g Substanz gaben 0,2469 g $CaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_6NSCa + 2^1/_2H_2O$:	Gefunden:
Ca	13,24	13,24 %.

3. Sulfonierung bei Gegenwart von Infusorienerde.

Die unter 1 und 2 beschriebenen Verfahren liefern genau das gleiche Produkt. Da Wendt[1]) durch Anwendung von

[1]) D. R. P. 71,556.

Infusorienerde bei Sulfonierungen schöne Resultate erzielt hat, wurde sein Verfahren auch hier benutzt. Es zeigte sich bald, daß man mit einer viel schwächeren Schwefelsäure arbeiten kann und trotzdem größere Ausbeuten an reinem Produkt erhält (60—65 %). Ferner ist die durch die schwächere Säure hervorgerufene Zersetzung ganz unbedeutend.

50 g p-Nitrophenol werden in 200 g Schwefelsäure-Monohydrat gelöst und dabei die Temperatur nicht über + 5° steigen gelassen. Die klare Lösung gibt man in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel und fügt unter kräftigem Umschütteln so viel frisch geglühte, gereinigte Kieselguhr hinzu, daß sich der entstandene Brei eben noch schütteln läßt. Zur Entfernung des Reaktionswassers [98 prozent. Schwefelsäure wirkt selbst bei Gegenwart von Infusorienerde nicht sulfonierend] fügt man langsam unter Abkühlung 120 g 25 prozent. Oleum hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln 5—6 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Die Aufarbeitung geschieht wie früher angegeben; es entsteht, wie mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, nur eine, und zwar die Postsche Sulfonsäure.

0,5119 g Substanz gaben 0,2313 g $CaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_6NSCa + 2^1/_2 H_2O$:	Gefunden:
Ca	13,24	13,28 %.

4. Sulfonierung mit Alkalipolysulfat.

Nach Lambert[1]) gelingen viele Sulfonierungen mit Hilfe von Polysulfaten, welche man aus Bisulfaten mit Schwefelsäure erhält.

Man erhitzt 1 Mol. Monokaliumdisulfat ($KHSO_4$, H_2SO_4) mit 1 Mol. Nitrophenol allmählich auf 120°—130° (Badtemperatur), behält diese Temperatur während 3—4 Stunden bei und geht kurze Zeit auf 150°. Nach dem Verdünnen könne durch Ausäthern 75 % des angewendeten Nitrophenols regeneriert werden. Die weitere Verarbeitung führte zu dem bekannten gelben Calciumsalz.

---

[1]) D. R. P. 113,784.

5. Sulfonierung bei Gegenwart von Borsäure oder Quecksilber.

Weder Borsäure noch Quecksilber vermögen beim p-Nitrophenol die Sulfonierung in andere Bahnen zu lenken. Die erhaltenen Calciumsalze zeigten infolge der hohen Temperatur eine schmutziggelbe Nuance und wurden zur Sicherheit analysiert, wobei sich vollständige Identität mit dem Postschen Salz ergab.

0,2525 g Substanz, bei 250° getrocknet, gaben 0,0544 g CaO und 0,2252 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_3O_6NSCa$:	Gefunden:
Ca	15,70	15,40 %
S	12,40	12,24 „ .

6. Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure.

Schon Armstrong[1]) hat darauf hingewiesen, daß das p-Nitrophenol durch Chlorsulfonsäure nicht in eine Sulfonsäure verwandelt werden kann. Wenn man z. B. 10 g der Nitroverbindung mit etwas trockenem Schwefelkohlenstoff übergießt, dann 8,42 g Chlorsulfonsäure zutropfen läßt, so entsteht unter lebhafter Salzsäureentwicklung ein gelber, dann braunroter Niederschlag, welcher durch Wasserbehandlung wiederum Nitrophenol liefert.

Konstitution und Salze der p-Nitrophenol-o-sulfonsäure. Durch die Bildung aus p-Nitrophenol einerseits und aus Phenol-o-sulfonsäure andererseits ist die Konstitution sichergestellt.

Unter den wohldefinierten Salzen verdient das saure Calciumsalz einige Beachtung. Wie rein zufällig aufgefunden wurde, besitzt es die Eigenschaft, sich sowohl in siedendem Amylalkohol, als auch in siedendem, absolutem Äthylalkohol zu lösen; beim Abkühlen scheidet es sich in farblosen, diamantglänzenden Prismen ab.

0,0486 g Substanz, bei 90° getrocknet, gaben 0,0467 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_8O_{12}N_2S_2Ca$:	Gefunden:
S	13,44	13,20 %.

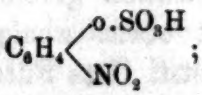
[1]) Zeitschr. Chem. 1871, 321.

Zusammenfassung.

1. Das p-Nitrophenol liefert bei direkter Sulfonierung mit Monohydrat und Oleum nur eine Sulfonsäure. OH: $SO_3H : NO_2 = 1:2:4$.
2. Chlorsulfonsäure vermag trotz deutlicher Einwirkung keine Sulfonsäure zu bilden.
3. Die Anwesenheit von Katalysatoren oder von Mitteln, die die Wirkung der Säure unterstützen, ändert das Versuchsergebnis nur in quantitativer Hinsicht.

Diskussion der gewonnenen Resultate.

Durch Monohydrat oder Oleum lassen sich alle drei Mononitrophenole in Sulfonsäuren überführen. Es entsteht in jedem Falle nur eine Säure. Die Anwesenheit von Katalysatoren oder anderen, die Wirkung der Schwefelsäure unterstützenden Mitteln, ist von untergeordneter Bedeutung. Gegenüber Chlorsulfonsäure nimmt das o-Nitrophenol eine Sonderstellung ein: Es findet allerdings bei sämtlichen Nitrophenolen durch Chlorsulfonsäure eine Einwirkung statt, wie sich aus der lebhaften Salzsäureentwicklung ergibt, aber beim meta- und para-Körper werden die primär entstehenden Zwischenprodukte sofort unter Abscheidung der ursprünglichen Nitroverbindung zerlegt. Offenbar bilden sich zunächst die Nitrophenolschwefelsäuren,



nun wirkt die Hydroxylgruppe in solchen Fällen nach Para dirigierend, die Nitrogruppe nach Meta: Beim o-Nitrophenol unterstützen und ergänzen sich beide Wirkungen, während beim m-Nitrophenol die Sulfongruppe in o-Stellung zur Nitrogruppe eintreten müßte und beim p-Nitrophenol die p-Stelle besetzt ist. Es ist also erklärlich, warum das o-Nitrophenol am leichtesten in die Sulfonsäure übergeht.

Zur Kenntnis der Sulfoessigsäure;

von

Otto Stillich.

I. Mitteilung: Darstellung.

Melsens[1]) stellte die Sulfoessigsäure durch Erhitzen von wasserfreier Essig- und Schwefelsäure dar. Da nähere Angaben fehlen, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt und die Ausbeuten folgendermaßen bestimmt:

Das Reaktionsgemisch wird in 100 ccm Wasser gegossen, einige Minuten lang gekocht, um ev. schweflige Säure zu verjagen und mit einer heiß gesättigten Lösung der berechneten Menge Baryumchlorid versetzt. Zu dem durch Ammoniak alkalisch gemachten Filtrat wird gewöhnlicher Alkohol bis ev. zur Trübung hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet und wiegt.

Um ein derartiges Rohprodukt als sulfoessigsaures Baryum zu identifizieren, benutzte ich die Überführung in saures sulfoessigsaures Anilin:

Das durch Lösen in heißem Wasser und Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation gereinigte Baryumsalz wird in Wasser gelöst und mit etwas weniger als der berechneten Menge Anilinsulfat versetzt. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. In Lösung geht das saure sulfoessigsaure Anilin, welches beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen ausfällt, die ev. nochmals umkristallisiert bei 187° bis 188° schmelzen, in Wasser leicht, in Aceton sehr schwer löslich sind und sich mit Sodalösung bereits in der Kälte unter Aufbrausen und Anilinabscheidung zersetzen.

Die Ergebnisse der Versuche über Eisessig und Schwefelsäure sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Mit Ausnahme von Versuch 5 wurde am Rückflußkühler zum

---

[1]) Ann. Chem. 52, 276 (1844).

Sieden erhitzt. Das Thermometer befand sich in der Flüssigkeit. Die Ausbeuten beziehen sich auf rohes Baryumsulfoacetat.

	Eisessig	Schwefelsäure	Siedetemp. am Anfang	Dauer	Ausbeute	Gasentwicklung
1.	15 g	25 g (100 %)	198°	1/4 Stde.	3,4 g	SO_2 und CO_2
2.	„	„	„	1/2 „	4,1 g	„
3.	„	„	„	1 „	4,0 g	„
4.	„	„	„	2 „	2,8 g	„
5.	„	„	140°—144°	2 „	0	keine
6.	30 g	„	158°	2 „	0	„
7.	15 g	25 g (95 %)	188°	1 „	0	„
8.	10 g	„	207°	1 „	1 g	SO_2 und CO_2

Demnach sind die bestimmenden Faktoren für die Bildung der Sulfoessigsäure Temperatur und Wassergehalt der Schwefelsäure (vergl. 3, 5, 7, 8). Die Mengenverhältnisse spielen nur insofern eine Rolle, als sie die Siedetemperatur des Gemisches bedingen (6). Bei längerem Erhitzen macht sich der schädliche Einfluß der Schwefelsäure bemerkbar, durch welche die Sulfoessigsäure unter Entwicklung von Schwefel- und Kohlendioxyd zersetzt wird (vergl. 4).

Die Ausbeuten sind derartig gering, daß weitere Variationen der Versuchsbedingungen als aussichtslos erscheinen.

Nach Baumstark[1]) bildet sich Sulfoessigsäure beim Erhitzen von Chlorsulfonsäure und Eisessig auf 140°, nicht aber bei 100°—120°.

Letztere Angabe ist unrichtig. Erwärmt man molekulare Mengen je 15 Minuten auf 40°, 50° usw., so färbt sich bei 70° die Flüssigkeit gelb, und es läßt sich, wenn man das Reaktionsgemisch in obiger Weise verarbeitet, Sulfoessigsäure in sehr geringer Menge nachweisen. Von 80° an entwickelt sich neben Salzsäure Kohlen- und Schwefeldioxyd, was Baumstark nicht angibt. Mit Erhöhung der Temperatur wachsen auch die Ausbeuten. Die beim Erhitzen auf 140° erhaltenen Rohprodukte, ca. 30 % der Theorie, sind gelb gefärbt und

[1]) Ann. Chem. 140, 81 (1866).

noch sehr unrein, jedoch frei von Phosphorsäure, welche, in der Chlorsulfonsäure als Verunreinigung vorhanden, durch Ammoniak als Baryumphosphat vor dem Zusatz von Alkohol ausgefällt und abfiltriert wurde.

Benutzt man die von Franchimont[1]) angegebene Reaktion, so erhält man bei obiger Arbeitsweise bis 83% Baryumsalz, wenn man 2 Mol. Essigsäureanhydrid mit einem Molekül konzentrierter Schwefelsäure rasch zum Sieden erhitzt und sofort unterbricht, wenn die Schwefelsäure verbraucht ist. Trotz sorgfältiger Reinigung und Überführung in das Bleisalz konnte keine reine Sulfoessigsäure erhalten werden, sie erstarrte schwierig und schmolz in größeren Temperaturintervallen.

Erwärmt man das unter Kühlung hergestellte Gemisch von Anhydrid und Schwefelsäure sehr allmählich wie bei Chlorsulfonsäure, so bemerkt man von 70° an Verfärbung und Kohlensäureentwicklung, von 120° an läßt sich auch schweflige Säure nachweisen, was ich früher[2]) übersehen habe.

Charakteristisch für die soeben erwähnten Methoden ist, daß man das Auftreten von Sulfoessigsäure schon äußerlich durch sekundäre Reaktionen erkennt, indem die Flüssigkeit sich gelb bis dunkelrot färbt und fast gleichzeitig Gasentwicklung eintritt.

Endlich hat Collmann[3]) ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf der Umsetzung von Monochloressigsäure und Natriumsulfit in wässeriger Lösung beruht. Er dampfte das Reaktionsgemisch nach mehrstündigem Kochen zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit kochendem Alkohol aus. Dabei soll sulfoessigsaures Natrium usw. in Lösung gehen, Kochsalz usw. zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eingedampft usw.

Es ist unverständlich, wie man auf diese Weise Sulfoessigsäure erhalten kann, da Natriumsulfoacetat so gut wie unlöslich in gewöhnlichem Alkohol ist, sogar noch unlöslicher

---

[1]) Compt. rend. 92, 1054 (1881).
[2]) Ber. 38, 1245 (1905).
[3]) Ann. Chem. 148, 109 (1868).

als Chlornatrium. So wurden je 0,5 g gepulverten sulfoessigsauren Natriums und Natriumchlorids mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt, gekocht und allmählich Wasser zugegeben, zu ersterem brauchte man 40 ccm, zu letzterem nur 20 ccm zur Lösung. Ferner wurde das Reaktionsprodukt von 1 Mol. Chloressigsäure und $1^1/_2$ Mol. Natriumsulfit nach dem Eindampfen zur Trockne gepulvert, und 20 g davon mit 650 ccm 90 prozent. Alkohol eine Stunde lang erhitzt. Der Extrakt ergab nach dem Eindampfen zur Trockne 3,4 g, und aus diesen konnten durch Lösen, Versetzen mit Baryumchlorid, Ammoniak und viel Alkohol nur 0,2 g eines durch Baryumcarbonat noch verunreinigten Rohmaterials an Baryumsulfoacetat gewonnen werden. Und dieses soll noch mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden!

Bei erneuter Bearbeitung zeigte sich, daß die Reaktion zwischen Monochloressigsäure und Alkali- oder Ammoniumsulfit rasch und glatt verläuft. Sie ist schon nach einigen Minuten in der Siedehitze beendigt, und man braucht nur die bei Einwirkung von 1 Mol. Chloressigsäure auf $1^1/_2$ Mol. Sulfit entstehende schweflige Säure durch Wegkochen mit Salzsäure zu entfernen, ehe man mit Baryumchlorid in ammoniakalischer Lösung fällt.

Interessant ist, daß man die gleiche Ausbeute erhält, wenn man schweflige Säure in ein Gemisch von Chloressigsäure und der berechneten Menge 12 prozent. Natronlauge bis zum Auftreten der sauren Reaktion einleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich bis fast zum Kochen, dabei geht die Bildung der Sulfoessigsäure so schnell vor sich, daß die zu erwartende Verseifung der Chloressigsäure nicht erfolgen kann.

Um das Auftreten von schwefliger Säure zu vermeiden, geht man von chloressigsaurem Natrium aus und läßt auf dieses 1 Mol. Alkalisulfit einwirken. Dadurch gestaltet sich das Verfahren derartig einfach, daß man während einiger Stunden beliebige Mengen an reinem Baryumsulfoacetat darstellen kann.

50 g Chloressigsäure werden versetzt mit 300 ccm Wasser, 76 g Kristallsoda, 130 g kristallisiertem Natriumsulfit (ber. 134 g). Dann kocht man, bis sich in einer Probe keine schweflige Säure mehr nachweisen läßt (ca. 20 Minten). Mit einer heißen

Lösung von 130 g Baryumchlorid in ca. 200 ccm Wasser fällt man zunächst Spuren von Baryumsulfat, dann nach dem Filtrieren das Baryumsulfoacetat aus. Es kristallisiert in den bekannten sechsseitigen Blättchen und wird nach dem Absaugen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Alkohol noch etwas gewinnen. Ausbeute 92 % der Theorie (auf Natriumsulfit berechnet).

Die Verarbeitung zu Sulfoessigsäure ist ebenfalls sehr einfach:

Man suspendiert in Wasser und versetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure; unter häufigem Umrühren vollzieht sich die Umsetzung bereits in der Kälte, da die entstehende Sulfoessigsäure das noch nicht veränderte Barytsalz wahrscheinlich unter Bildung des sauren Salzes auflöst. Nach dem Filtrieren fügt man das gleiche Volumen gewöhnlichen Alkohols hinzu, ein wenig Bleicarbonat zur Ausfällung der überschüssigen Schwefelsäure, etwas Silberoxyd zur Beseitigung von Spuren von Salzsäure, saugt ab, leitet in die vollkommen klare Flüssigkeit etwas Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, zwischendurch ev. nochmals unter Zusatz von Tierkohle filtrierend. So erhält man leicht eine 65 prozent. Säure, die man im Vakuum bei ca. 50° Wasserbadtemperatur weiter konzentriert.

Die kaum bräunlich gefärbte Sulfoessigsäure bildet nach dem Impfen oft schon nach einigen Stunden beim Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd derbe, wasserklare, prismatische Tafeln, die, mit Fließpapier von der Mutterlauge befreit, unter den früher[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln den Schmelzpunkt der reinen Sulfoessigsäure, 84°—86°, zeigen. Über Phosphorpentoxyd erhält man sehr bald Gewichtskonstanz, die Titration mit Kalilauge ergibt 12,49 % Wassergehalt. Evakuiert man aber den Exsikkator, so nimmt monatelang das Gewicht ab, ehe Konstanz eintritt, die Kristalle werden weiß, undurchsichtig und sehr hart und enthalten 1 Mol. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,38	11,12 %.

[1]) A. a. O. S. 1243.

Die reine Säure ist ziemlich löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in absolutem Äther, Nitrobenzol und Chloroform. Mit Benzol erwärmt, schmilzt sie und erstarrt beim Abkühlen undurchsichtig, strahlig kristallinisch. In verschlossener Kapillare 10 Minuten lang auf 100° erhitzt, wird sie erst nach dem Impfen wieder kristallinisch, der Schmelzpunkt hat sich nicht verändert. Ebenso verhält sich eine wässerige Lösung beim starken Einengen auf dem Wasserbade, an den Impfkristall schießen sofort lange weiße Nadeln an. Sie ist nicht nur beim Kochen mit Wasser, sondern auch beim stundenlangen Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien beständig. Nach Kämmerer und Carius[1]) soll sie schon durch Wasser allmählich in Essig- und Schwefelsäure zerlegt werden. Selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure ist sie ziemlich beständig. Es entwickelt sich nicht, wie Carius[2]) angibt, schon bei gelinder Wärme Kohlen- und schweflige Säure, sondern erst von ca. 190° an bemerkt man einen schwachen Gasstrom von Kohlendioxyd, der von ca. 210° an auch schweflige Säure enthält.

Das neutrale Ammoniumsulfoacetat fällt beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Sulfoessigsäure als ein Öl aus, das beim Reiben in Nadeln erstarrt. Es ist nicht hygroskopisch[3]), reagiert sauer auf Lackmus, verändert sich beim Trocknen im Dampfschrank nicht und schmilzt unscharf zwischen 153°—173°.

0,5855 g Substanz gaben 0,6538 g Pt.

	Berechnet für $C_2H_2SO_5(NH_4)_2$:	Gefunden:
NH_4	20,69	20,72 %.

Strontium- und Calciumsulfoacetat werden erhalten, wenn man das Verfahren zur Darstellung von Baryumsalz benutzt und mit Strontiumchlorid bezw. mit Calciumchlorid und Alkohol fällt.

Das sehr schwer lösliche Strontiumsalz bekommt man so in kleinen, an beiden Seiten zugespitzten Nadeln, die bei 230° bis 240° ihr Wasser verlieren; die Menge desselben betrug etwas mehr als 1 Mol. und schwankte.

---

[1]) Ann. Chem. 131, 165 (1864). [2]) Das. 124, 55 (1862).
[3]) Vergl. dagegen: Ber. 14, 63 (1881).

0,8674 g Substanz (wasserfrei) gaben 0,7011 g $SrSO_4$.

	Berechnet für $C_2H_3O_5SSr$:	Gefunden:
Sr	38,82	38,55 %.

Kristallisiert man jedoch aus Wasser um, wobei man stark einengen muß, so erhält man Kristalle mit $1\,H_2O$.

Das Calciumsalz wird mit 50 prozent. Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, für die Analyse in Wasser gelöst und mit Alkohol bis zur Trübung versetzt: kleine, prismatische Stäbchen, die sich beim längeren Stehen in harten Krusten an der Glaswand festsetzen.

0,5766 g Substanz gaben 0,0611 g Wasser (230°—240°) und 0,3952 g $CaSO_4$.

	Ber. für $C_2H_2O_5SCa\,1^1/_6H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,55	10,60 %
Ca	20,10	20,14 „ .

Auch beim Umkristallisieren aus Wasser allein erhält man dieselben Werte, während Franchimont[1]) 1 Mol. Kristallwasser angibt.

In den nächsten Mitteilungen gedenke ich das Verhalten der Sulfoessigsäure gegen Amine und Phenole zu behandeln.

Berlin, Chemisches Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule.

---

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas 7, 25 (1888).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

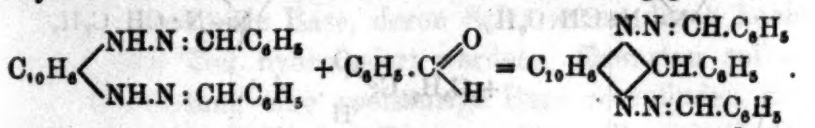
63. Zur Kenntnis der N-amidierten heterocyklischen Verbindungen;

von

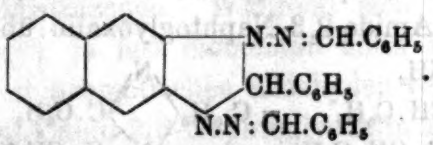
Hartwig Franzen.

1. Abhandlung: Über das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin.

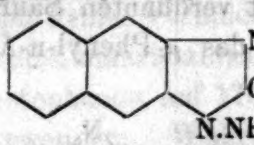
In einer kurzen Notiz[1]) habe ich gezeigt, daß das Dibenzylidenhydrazon des 2,3-Naphtylendihydrazins sich mit einem weiteren Molekül Benzaldehyd verbindet, indem die beiden Imidwasserstoffatome mit dem Carbonylsauerstoff des Benzaldehyds als Wasser austreten und ein Fünferring gebildet wird.



Den so entstandenen Körper muß man auffassen als das Dibenzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalins,



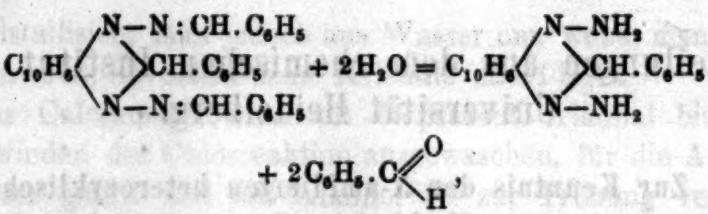
Die Grundsubstanz dieses Körpers ist also das μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalin,



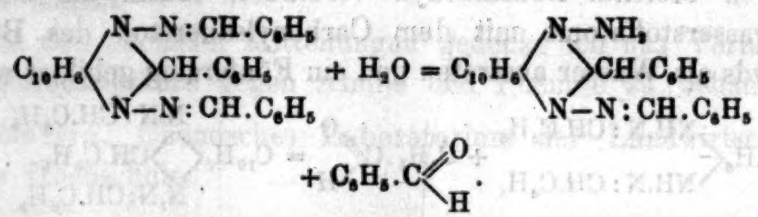
Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Dibenzyliden-μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalin sollte

[1]) Ber. 38, 266.

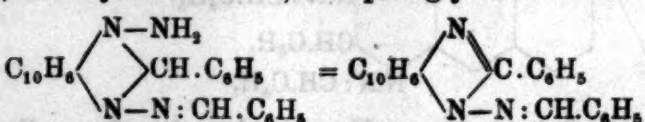
man einfach eine Hydrolyse im Sinne folgender Gleichung erwarten:



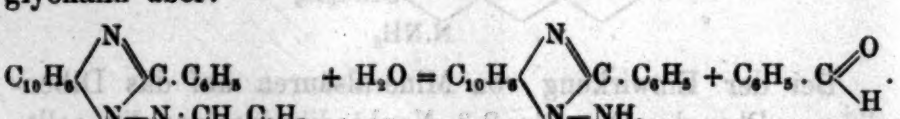
indem 2 Mol. Benzaldehyd abgespalten werden unter Bildung des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalins. Das ist nun nicht der Fall. Wie eine quantitative Bestimmung des abgespaltenen Benzaldehyds ergab, wird unter den gewählten Bedingungen nur ein Molekül Aldehyd abgespalten. Außer der Bildung von Benzaldehyd konnte bei der Hydrolyse auch noch die Bildung von Chlorammonium beobachtet werden. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß zuerst 1 Mol. Benzaldehyd abgespalten wird:



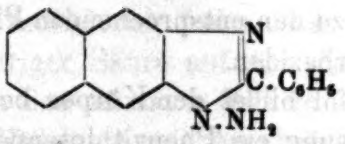
Das entstandene Monobenzyliden-μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtadihydroglyoxalin ist aber sehr wenig beständig und geht sofort unter Abspaltung von Ammoniak in das Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin über:



Dieses Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin geht durch Behandlung mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Benzaldehyd in das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin über:



Nach dem Formelbilde des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins:



liegt in diesem Körper ein sek. as. Hydrazin vor, und man sollte a priori erwarten, auch hier die allgemeinen Eigenschaften dieser Körperklasse wieder vorzufinden. Das ist aber absolut nicht der Fall. Von den für sek. as. Hydrazine charakteristischen Reaktionen finden wir bei dem neuen Körper auch nicht eine wieder. Dieses eigentümliche Verhalten der Verbindung könnte Zweifel an der ihr zugeschriebenen Konstitution erwecken; betrachtet man jedoch ihre Entstehungsweise und ihr Verhalten näher, so findet man, daß die ihr zugeschriebene Formel doch eine Erklärung ihrer Eigenschaften zuläßt.

In den folgenden Zeilen will ich einen Vergleich zwischen den allgemeinen Eigenschaften der sek. as. Hydrazine und des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins ziehen.

Das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze schon durch kochendes Wasser zum Teil hydrolysiert werden. Erwarten sollte man, in der Verbindung eine zweisäurige Base vorzufinden, da doch einmal ein tertiäres Stickstoffatom, andererseits eine Hydrazinogruppe im Molekül vorhanden ist.

Mit aromatischen Aldehyden verbindet sich der Körper zu normalen Hydrazonen. Während sich sek. as. Hydrazine sonst sehr leicht, ja fast momentan unter spontaner Wärmeentwicklung, mit aromatischen Aldehyden verbinden, muß man das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin 20 Stunden lang in absolut alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd kochen, um eine vollständige Vereinigung zu erzielen. Mit Ketonen geht der Körper überhaupt keine Verbindung ein; man kann ihn unverändert aus Aceton umkristallisieren; auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Acetophenon auf 170° wird nur der ursprüngliche Körper wiedergewonnen. Während sek. as. Hydrazine sehr leicht schon in der Kälte und in saurer Lösung mit Brenztraubensäure Hydrazone bilden, bleibt diese Reaktion bei dem n-amidierten Glyoxalin vollständig aus.

Sek. as. Hydrazine vereinigen sich sehr leicht mit Phenylsenföl

und mit Cyansäure zu den entsprechenden Phenylthiosemicarbaziden bezw. Semicarbaziden.

Mit Phenylsenföl bildet der Körper bei längerem Kochen in alkoholischer Lösung ein Phenylthiosemicarbazid; mit Cyansäure verbindet er sich jedoch nicht. Gießt man eine heiße alkoholische Lösung des salzsauren Salzes in eine wäßrige Lösung von Kaliumcyanat und erhitzt langsam bis zum Siedepunkt, so erhält man einen dicken weißen Niederschlag, der aber aus unverändertem μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin besteht.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet der Körper ebenso wie die sek. as. Hydrazine ein Monoacetylderivat.

Sehr charakteristisch für sek. as. Hydrazine ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, namentlich gegen Quecksilberoxyd. Durch dieses Oxydationsmittel werden sie bekanntlich sehr leicht, schon bei 0° in die sog. Tetrazone übergeführt:

$$2\,\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + O_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N.N{:}N.N\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + 2H_2O.$$

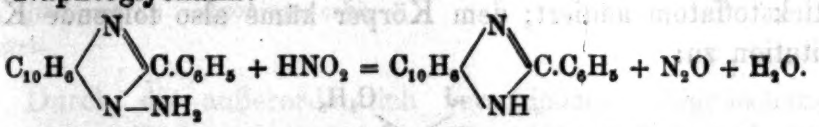
Behandelt man dagegen das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin mit Quecksilberoxyd in der Kälte oder bei Siedehitze, in alkoholischer oder benzolischer Lösung, so tritt absolut keine Reaktion ein. Selbst bei 48 stündigem Erhitzen bleibt jede Einwirkung aus. Ebenso resistent verhält sich der Körper gegen einige andere Oxydationsmittel wie Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Versetzt man eine warme, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Sulfats mit Kaliumdichromatlösung, so erhält man einen dicken gelben Niederschlag, der aus dem Chromat der Base besteht. Das Verhalten gegen andere Oxydationsmittel soll noch näher untersucht werden.

Sek. as. Hydrazine gehen durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Abspaltung der Amidogruppe in die entsprechenden sek. Amine über:

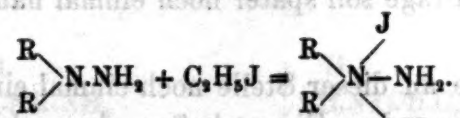
$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 + HNO_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!NH + N_2O + H_2O.$$

Gießt man eine heiße alkoholische Lösung des salzsauren μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins in eine wäßrige Lösung von Natriumnitrit, so erhält man einen dicken weißen Nieder-

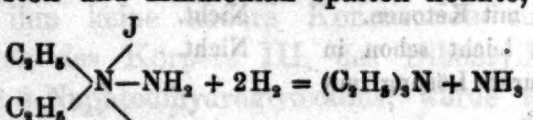
schlag, der aus unveränderter freier Base besteht. Eine Einwirkung von salpetriger Säure auf den Körper läßt sich erst erzielen, wenn man das salzsaure Salz in alkoholischer Lösung längere Zeit bei Siedehitze mit Amylnitrit unter Zusatz von Salzsäure behandelt; man erhält dann das salzsaure μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin:



Für sek. as. Hydrazine ist auch ihr Verhalten gegenüber Jodalkylen sehr charakteristisch. Sie gehen bekanntlich sehr leicht durch Einwirkung von Jodalkylen in quaternäre Ammoniumbasen, die sog. Azoniumjodide über:

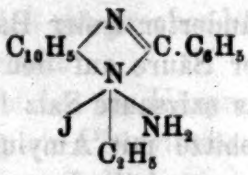


Behandelt man das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin in alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit einem großen Überschuß von Jodäthyl, so tritt erst bei längerem Kochen Einwirkung ein und man erhält das Jodid einer quaternären Ammoniumbase. Diese neue Ammoniumbase verhält sich aber etwas anders, als die von Emil Fischer[1]) beschriebenen Azoniumjodide, wie z. B. das Triäthylazoniumjodid. Während Fischer dieses Azoniumjodid durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Triäthylamin, Jodwasserstoff und Ammoniak spalten konnte,

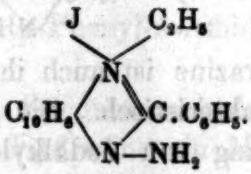


das Triäthylazoniumjodid also eine bemerkenswerte Resistenz gegen verdünnte Mineralsäuren auch bei höherer Temperatur besitzen muß, wird das Jodäthylat des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in die ursprüngliche Base, Äthylalkohol und Jodwasserstoff gespalten. Dieses Jodäthylat besitzt nicht die Formel eines Azoniumjodides:

[1]) Ann. Chem. 199, 316.

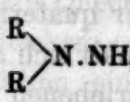
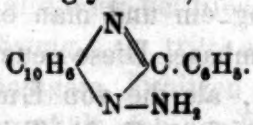


Das Jodäthyl hat sich vielmehr an das andere tertiäre Stickstoffatom addiert; dem Körper käme also folgende Konstitution zu:



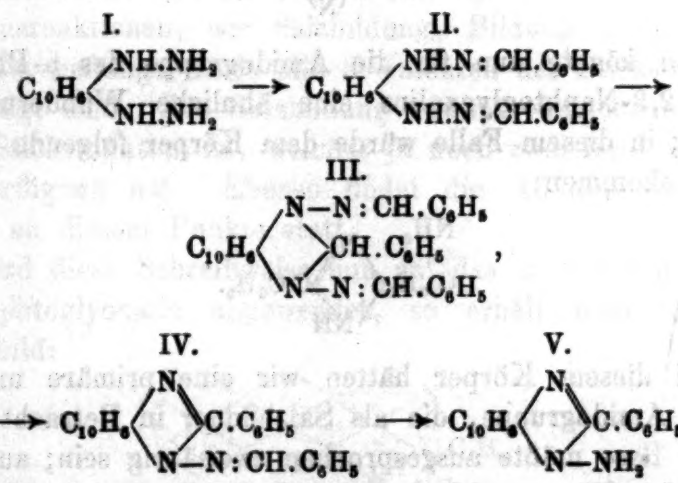
Auf diese Frage soll später noch einmal näher eingegangen werden.

Ich möchte an dieser Stelle noch einmal eine tabellarische Gegenüberstellung der Eigenschaften der sek. as. Hydrazine und des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins geben.

Sekundäres Hydrazin, 	μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, 
Verbindet sich mit aromatischen Aldehyden zu Hydrazonen.	Ebenfalls, wenn auch schwierig.
Verbindet sich mit aliphatischen Aldehyden zu Hydrazonen.	Nicht.
Verbindet sich mit Ketonen.	Nicht.
Verbindet sich leicht schon in der Kälte in saurer Lösung mit Brenztraubensäure.	Nicht.
Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.	Nicht.
Wird leicht von Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydiert.	Nicht.
Wird sehr leicht von salpetriger Säure in Nitrosamine verwandelt.	Wird von wäßriger salpetriger Säure nicht angegriffen; erst bei längerer energischer Behandlung mit Amylnitrit in salzsaurer Lösung erfolgt Bildung des entsprechenden sek. Amins ohne Bildung von Nitrosamin.

Verbindet sich leicht mit Cyansäure zum Semicarbazid.	Nicht.
Verbindet sich mit Säureanhydriden zu Acidylderivaten.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Phenylsenföl zum Phenylthiosemicarbazid.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.	Nicht.

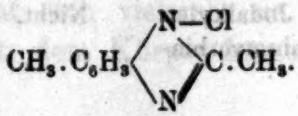
Durch die außerordentlich verschiedenen Eigenschaften der sek. as. Hydrazine und des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins könnten Zweifel an der dem Körper zugeschriebenen Konstitution entstehen; betrachtet man jedoch seine Entstehungsweise, deren Schema hier noch einmal aufgeführt werden soll,



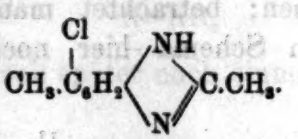
so kann ihm keine andere Konstitution zukommen. Die Konstitution des Körpers III, des Dibenzyliden-μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalins, wurde früher diskutiert und als richtig angenommen. Dann wurde festgestellt, daß bei der Verseifung dieses Hydrazons 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ammoniak abgespalten werden, worauf Körper IV, das Benzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins, entsteht, aus diesem läßt sich dann ein weiteres Molekül Benzaldehyd abspalten, und wir erhalten Körper V, das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin.

Es käme vielleicht noch eine andere Formel für das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin in Frage, die aber bei

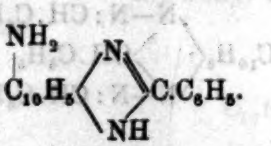
näherer Betrachtung auch wieder hinfällig wird. Bamberger[1]) hat in seiner schönen Arbeit „Studien über Imidazole" nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Imidazole der Imidwasserstoff sehr leicht durch Chlor ersetzt werden kann:



Dieses Chloratom ist sehr beweglich und wandert sehr leicht, indem es mit einem Wasserstoffatom seinen Platz tauscht, in den Kern:



Man könnte nun für die Amidogruppe des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins eine ähnliche Wanderung annehmen; in diesem Falle würde dem Körper folgende Konstitution zukommen:



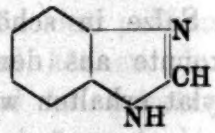
Bei diesem Körper hätten wir eine primäre und eine tertiäre Amidogruppe, die als Salzbildner in Betracht kämen und die Base müßte ausgesprochen zweisäurig sein; außerdem müßte der Körper sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure ganz anders verhalten. Es bleibt also nur die erste Konstitutionsformel übrig.

Verständlicher wird das eigentümliche Verhalten des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins, wenn wir auf diesen Körper die Theorie, welche Bamberger in seiner weiter oben erwähnten Arbeit in bezug auf die Imidazole entwickelt, auf diesen Körper anwenden.

Früher nahm man als Ausdruck der Konstitution des Benzimidazols folgende Formel an:

---

[1]) Ann. Chem. 273, 267.



Nach dieser Annahme würde in dem Imidazolkern eine wahre doppelte Bindung vorhanden sein. Bamberger nimmt nun an, daß in dem Imidazolkern, ebenso wie in dem Benzolkern, sechs potentielle Valenzen vorhanden sind.

Für das Benzimidazol oder Benzoglyoxalin käme dann eine dem Naphtalin ähnliche Formel in Betracht:

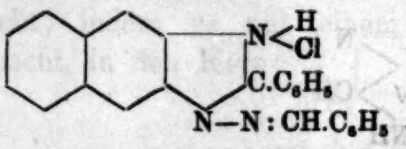
Nach dieser Formel ist die Imidogruppe nicht mehr zu Additionsreaktionen, wie Salzbildung, Bildung von Jodalkylaten usw. befähigt, da ja alle 5 Valenzen des Stickstoffatoms abgesättigt sind. Die Salzbildung kommt vielmehr dem tertiären Stickstoffatom zu, welches ja noch zwei freie Valenzen zur Verfügung hat. Ebenso findet die Addition von Jodalkylen an diesem Punkte statt.

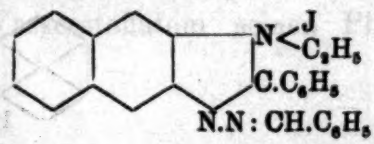
Wird diese Schreibweise nun auf das μ-Phenyl-n-Amido-2,1-Naphtoglyoxalin angewendet, so erhält man folgendes Formelbild:

Auch bei diesem Körper können Additionsreaktionen an dem tertiären Stickstoffatom der Hydrazinogruppe nicht mehr eintreten. Für die Salzbildung kommt noch das andere tertiäre Stickstoffatom und die primäre Amidogruppe des Hydrazinrestes in Betracht. Um zwischen diesen beiden event. Angriffspunkten der Additionsreaktionen zu entscheiden (eine kommt ja nur für Additionsreaktionen in Betracht, da ja, wie vorhin ausgeführt, das μ-Phenyl-n-Amido-2,1-Naphtoglyoxalin eine einsäurige Base ist und auch nur 1 Mol. Jodalkyl zu addieren vermag), wurde versucht, ob nicht auch das Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin Salze und andere Additionsverbindungen zu bilden vermag. Es gelang,

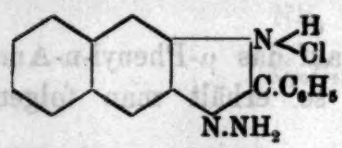
sämtliche mineralsauren Salze in schön kristallisierter Form darzustellen. Ebenso konnte aus dem Hydrazon ein schön kristallisierendes Jodäthylat erhalten werden.

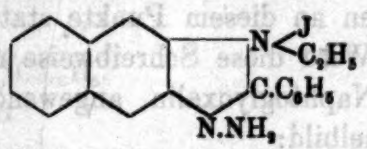
Da nun die Hydrazone normaler sek. as. Hydrazine keine Salze und keine Jodäthylate zu bilden vermögen, so kann die Salzbildung und die Bildung von Jodalkylaten bei dem Hydrazon des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins nur an dem zweiten tertiären Stickstoffatom angreifen; wir hätten dann für diese Körper folgende Formeln zu schreiben:





Aus diesem Verhalten der Hydrazone können wir schließen, daß auch bei dem freien μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin die Salzbildung und die Bildung von Jodalkylaten an dem zweiten tertiären Stickstoffatom angreift. Für die Salze und Jodalkylate des freien μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins hätten wir dann folgende Formeln zu schreiben:

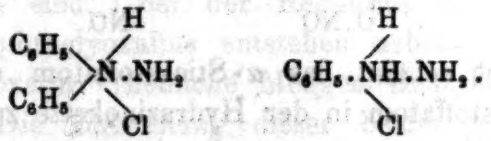




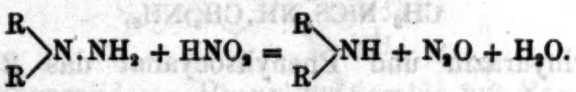
Durch diese Annahme wird auch das Verhalten des Körpers gegen salpetrige Säure und gegen Cyansäure verständlicher. Durch doppelte Umsetzung bildet sich zunächst aus dem salpetrigsauren Natrium und dem salzsauren μ-Phenyl-n-Amido-2,1-Naphtoglyoxalin zunächst das salpetrigsaure Salz. Da nun die Salzbildung an dem zweiten tertiären Stickstoffatom angreift, kann die primäre Amidogruppe auch nicht affiziert werden; das salpetrigsaure Salz wird, da das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin eine schwache Base ist, durch Wasser vollkommen hydrolysiert, und die freie Base fällt unverändert wieder aus.

Ebenso verhält es sich bei der Einwirkung von Cyansäure. Auch hier entsteht zunächst durch doppelte Umsetzung das cyansaure Salz, welches durch Wasser in freie Cyansäure und freie Base hydrolysiert wird.

Aus dem Verhalten des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins rückschließend, können wir annehmen, daß auch bei sek. as. Hydrazinen und bei primären Hydrazinen die Salzbildung nicht an der primären Amidogruppe, sondern an der tertiären bezw. sek. Amidogruppe angreift. Wir hätten dann für salzsaures Diphenylhydrazin und salzsaures Phenylhydrazin zu schreiben:

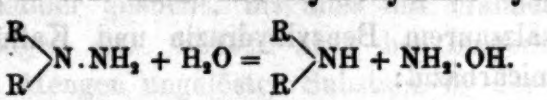


Durch diese Annahme wird auch manche Reaktion der Hydrazine, namentlich das Verhalten gegen salpetrige Säure verständlicher. Sek. as. Hydrazine reagieren bekanntlich mit salpetriger Säure in der Weise, daß unter Entwicklung von Stickoxyd das dem Hydrazin zugrunde liegende sek. Amin, bezw. dessen Nitrosamin, zurückgebildet wird:

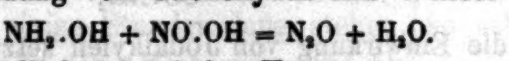


Emil Fischer interpretiert den Vorgang in folgender Weise:

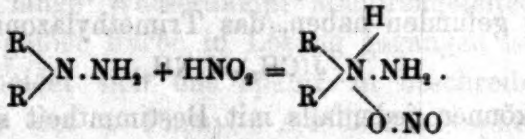
Zunächst wird unter dem Einflusse der salpetrigen Säure das Hydrazin in sek. Amin und Hydroxylamin hydrolysiert:



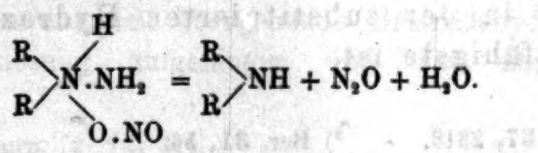
Auf das freie Hydroxylamin wirkt dann die salpetrige Säure unter Bildung von Stickoxydul und Wasser ein:



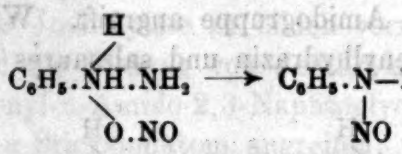
Viel verständlicher wird der Vorgang, wenn wir zunächst die Bildung eines salpetrigsauren Salzes annehmen:



Dieses sek. Amin zerfällt dann einfach in sek. Amin, Stickoxydul und Wasser:



Auch die Bildung von Nitrosohydrazinen durch Einwirkung von salpetriger Säure läßt sich viel besser aus der Annahme, daß die Salzbildung an der sek. Amidogruppe angreift, erklären:



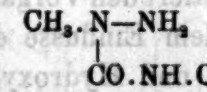
Überhaupt scheint das α-Stickstoffatom das reaktionsfähigste Stickstoffatom in der Hydrazinokette zu sein.

Busch, Opfermann und H. Walther[1]) haben nachgewiesen, daß auch die Anlagerung von Alkylisocyanaten, Senfölen und von Cyansäure in der Hauptsache an das α-Stickstoffatom der Hydrazinogruppe erfolgt.

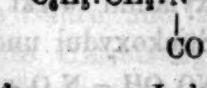
So entsteht aus Methylhydrazin und Methylsenföl das 2,4-Dimethylthiosemicarbazid:

$$CH_3.N(CS.NH.CH_3)NH_2,$$

aus Methylhydrazin und Phenylisocyanat das 2-Methyl-4-Phenylsemicarbazid:



und aus salzsaurem Benzylhydrazin und Kaliumcyanat das 2-Benzylsemicarbazid:



Auch die Einwirkung von Jodalkylen setzt in der Hauptsache bei dem α-Stickstoffatom ein. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrazinhydrat entsteht, wie Harries und J. Haga[2]) gefunden haben, das Trimethylazoniumjodid:

$$J(CH_3)_3N.NH_2.$$

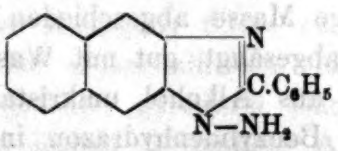
Wir können jedenfalls mit Bestimmtheit sagen, daß die Salzbildung bei primären und sek. as. Hydrazinen am α-Stickstoffatom angreift und daß das α-Stickstoffatom in der substituierten Hydrazinkette das reaktionsfähigste ist.

---

[1]) Ber. 37, 2318. [2]) Ber. 31, 56.

Um das dem μ-Phenyl-n-Amido-2,1-Naphtoglyoxalin zugrunde liegende sek. Amin kennen zu lernen, wurde das Benzylidenhydrazon der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterworfen. Hierbei entsteht das μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin in sehr guter Ausbeute. Der Körper bildet intensiv gelb gefärbte Salze, die in den meisten organischen Solventien schwer löslich sind. Bei der Reduktion des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins entstehen neben dem μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin erhebliche Mengen Benzylamin und Dibenzylamin. Die Entstehung dieser beiden letzten Körper wurde schon in der Abhandlung „Über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung“[1]) diskutiert.

μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



10 g Dibenzyliden-μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalin werden in 200 ccm Eisessig suspendiert, 3 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und die Mischung so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles mit brauner Farbe in Lösung gegangen ist. Sollten auch bei längerem Kochen noch größere Mengen ungelöster Substanz in der Flüssigkeit vorhanden sein, so gibt man noch 2 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, worauf dann bald Lösung erfolgt. Läßt man die braune Lösung einige Stunden lang stehen, so scheiden sich glänzende Kristalle von Chlorammonium ab.

Die braune Flüssigkeit wird in viel kaltes Wasser gegossen und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis fast alles mit braungelber Farbe in Lösung gegangen ist.

Zuerst scheidet sich das später zu beschreibende Benzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins ab, welches aber bei weiterem Einleiten von Wasserdampf unter Abspaltung von Benzaldehyd in Lösung geht. Der mit den Wasserdämpfen übergehende Benzaldehyd wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das abgeschiedene

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 211.

Benzaldazin gewogen. Erhalten 4,6 g Benzaldazin, berechnet 4,6 g.

Die braungelbe Flüssigkeit wird nun filtriert; beim Abkühlen erstarrt sie zu einem Brei feiner Nadeln des salzsauren μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins, die abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen werden. Zur Reinigung wird das Salz mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes kann auch wie folgt verfahren werden: Das wie vorher durch Eisessig und Salzsäure verseifte Benzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Diamido-2,3-Naphtodihydroglyoxalins wird in Wasser gegossen und nur so lange Wasserdampf in die Flüssigkeit eingeleitet, bis das Benzylidenhydrazon des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins sich als flockige Masse abgeschieden hat. Das Benzylidenhydrazon wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Zur Verseifung werden 5 g Benzylidenhydrazon in 100 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung in 400 ccm siedende 10 prozent. Salzsäure tropfen gelassen. Es geht sofort alles mit gelber Farbe in Lösung, während Benzaldehyd entweicht. Der Aldehyd wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das entstandene Benzaldeazin gewogen. Erhalten 1,35 g Benzaldazin, berechnet 1,5 g.

Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze wiederum zu einem Brei feiner Nadeln des salzsauren μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

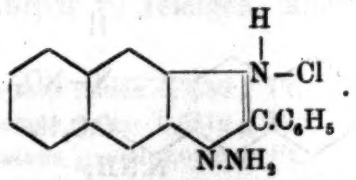
Zur Gewinnung der freien Base wird das salzsaure Salz in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung unter Umrühren in verdünntes Ammoniak gegossen, wobei sie sich als flockige weiße Masse abscheidet. Es wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert. Aus Alkohol kleine, etwas bräunlich gefärbte Blättchen, die bei 264° unter Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Aceton.

I. 0,1611 g Substanz gaben 0,4662 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
II. 0,1744 g Substanz gaben 0,5019 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.
III. 0,1643 g Substanz gaben 0,4733 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

I. 0,1818 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 25° und 751 mm Druck.
II. 0,1798 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 15° und 734 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$:		Gefunden:	
C	78,70	79,92	78,49	78,56 %
H	5,05	4,78	4,82	5,07 „
N	16,25	16,94	16,47	— „
	100,00	99,94	99,78	

Salzsaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



Das auf die vorhin beschriebene Weise gewonnene salzsaure Salz wird zur Reinigung öfters aus Alkohol ev. unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält es so in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 245° schmelzen. Leicht löslich in heißem Alkohol. In heißem Wasser ist das Salz schwer löslich; von reinem Wasser wird es hydrolysiert, man muß deshalb aus angesäuertem Wasser umkristallisieren.

0,1648 g Substanz gaben 20,1 ccm N bei 11° und 7530 mm Druck.
0,2328 g Substanz gaben 0,1156 g AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3Cl$:	Gefunden:
N	14,21	14,35 %
Cl	12,01	12,28 „

Schwefelsaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, $[C_{17}H_{13}N_3]_2H_2SO_4$.

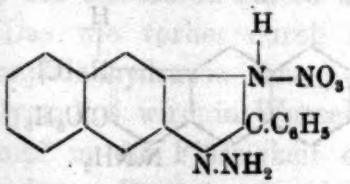
5 g rohes Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin werden in 80 ccm heißem Eisessig gelöst und diese Lösung langsam in siedende 10 prozent. Schwefelsäure tropfen gelassen. Nachdem der größte Teil des Benzaldehyds übergetrieben ist, läßt man erkalten, saugt die abgeschiedene Kristallmasse ab, wäscht gut mit Wasser und trocknet. Zur Reinigung wird das Salz mehrfach aus Alkohol ev. unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält es so als feine, schwach gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 240° schmelzen.

In siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz hydrolysiert.

0,1788 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 17° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{34}H_{28}O_4N_6S$:	Gefunden:
N	11,79	11,93 %.

Salpetersaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



Freie Base wird durch Erwärmen mit stark verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht und das beim Erkalten auskristallisierte Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Es kristallisiert in schmutzig gelben Nadeln, die bei 176° unter Schwärzung und heftiger Gasentwicklung schmelzen.

0,1899 g Substanz gaben 17,4 ccm N bei 17° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3N_4$:	Gefunden:
N	17,43	17,09 %.

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich; eine Stunde nach dem Erhitzen mit vollen Flammen entweicht immer noch langsam Stickstoff.

Pikrinsaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, $C_{17}H_{13}N_3[C_6H_2(NO_2)_3.OH]$.

Freie Base wird in alkoholischer Lösung so lange mit Pikrinsäure gekocht, bis eben alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten kristallisiert das Salz in kleinen gelben Nadeln, die bei 205°—206° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

0,1764 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 17° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_7N_6$:	Gefunden:
N	17,25	17,22 %.

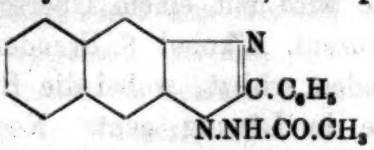
Platinchlorwasserstoffsaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, $[C_{17}H_{13}N_3]_2H_2PtCl_6$.

Eine heiße konzentrierte Lösung des salzsauren Salzes wird mit der berechneten Menge einer 10prozent. wäßrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, wobei sich das Salz als lehmgelber Niederschlag sofort abscheidet. Der Körper ist unlöslich in den üblichen Solventien. Da es nicht möglich ist, den Körper zu reinigen, fallen die Analysenzahlen recht ungenau aus.

I. 0,3400 g Substanz gaben 0,0680 g Pt.
II. 0,4090 g Substanz gaben 0,0816 g Pt.
III. 0,4515 g Substanz gaben 0,0901 g Pt.

	Berechnet für $C_{34}H_{28}N_6Cl_6Pt$:	Gefunden: I.	II.	III.
Pt	20,99	20,00	19,95	19,96 %.

Acetyl-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,

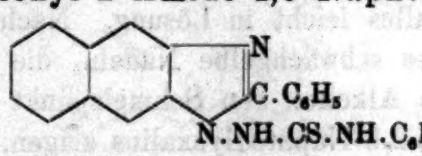


Die freie Base wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sie allmählich in Lösung geht. Zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids wird mehrmals mit Alkohol auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gegossen und das Ausgefallene aus Alkohol umkristallisiert. Kurze farblose, derbe Prismen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schmelzp. 192°.

0,1851 g Substanz gaben 21,3 ccm N bei 13° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}ON_3$:	Gefunden:
N	13,98	13,76 %.

Phenylthiosemicarbazid des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins,

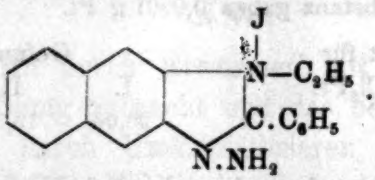


Die freie Base wird mit einer alkoholischen Lösung von Phenylsenföl mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die freie Base verwandelt sich hierbei in feine Nadeln, die abgesaugt, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert werden. Feine schmutziggelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

0,1787 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 17° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4S$:	Gefunden:
N	14,24	14,36 %.

Jodäthylat des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins,



1 g freie Base wird mit einem Überschuß von Jodäthyl und 50 ccm 95prozent. Alkohol 6 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die Base allmählich mit braungelber Farbe in Lösung geht. Nach dem Filtrieren und Erkalten scheiden sich nur sehr allmählich Nadeln aus. Aus Alkohol umkristallisiert, feine gelbe, teilweise zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 195°—196° unter Schwärzung schmelzen. Der Körper sintert schon bedeutend vorher und färbt sich braun. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

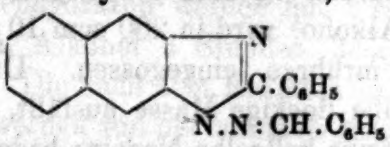
0,2532 g Substanz gaben 0,1426 g AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_3J$:	Gefunden:
J	30,56	30,43 %.

Verhalten des Jodäthylates gegen verdünnte Salzsäure.

1 g Jodäthylat wurde in Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure angesäuert. Beim Erwärmen geht alles leicht in Lösung. Nach dem Erkalten kristallisieren feine schwachgelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des salzsauren μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins zeigen.

Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



Das Dibenzylidenhydrazon wird, wie weiter oben beschrieben, verseift, das Einleiten von Wasserdampf aber unterbrochen, sobald sich das Benzylidenhydrazon kristallinisch abgeschieden hat. Ausbeute aus 30 g Dibenzylidenhydrazon 23 g Benzylidenhydrazon = 100 % der Theorie.

Man erhält das Benzylidenhydrazon auch in folgender Weise:

1 g freie Base wird mit einem Überschuß von Benzaldehyd und 50 ccm 95prozent. Alkohol 12 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Base geht sehr allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten der filtrierten Lösung kristallisiert die Benzalverbindung aus.

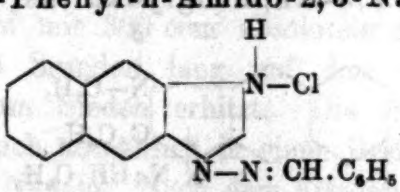
Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Benzylidenhydrazon kristallisiert aus Alkohol in sehr feinen reingelben oder braungelben Nadeln, die bei 169° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1890 g Substanz gaben 0,5721 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
II. 0,1514 g Substanz gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0643 g H_2O.
III. 0,1746 g Substanz gaben 0,5271 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
IV. 0,1787 g Substanz gaben 0,5397 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
V. 0,1644 g Substanz gaben 0,4978 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.
I. 0,1817 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 22° und 753 mm Druck.
II. 0,1805 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 24° und 752 mm Druck.
III. 0,1702 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 13° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3$:	Gefunden:				
C	82,94	82,55	82,68	82,33	82,37	82,58 %
H	4,93	4,64	4,71	4,73	5,05	5,12 „
N	12,13	12,60	12,54	12,64	—	— „.
	100,00					

Salzsaures

Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



Eine Lösung von 1 g Benzylidenhydrazon in möglichst wenig siedendem Alkohol wird in 200 ccm 10prozent. Salzsäure unter heftigem Umrühren eingegossen. Das Hydrochlorid, welches als hellgelbe flockige Masse ausfällt, wird aus Alkohol umkristallisiert. Feine hellgelbe Nadeln; bedeutend schwieriger löslich in Alkohol als das freie Hydrazon. Einen scharfen Schmelzpunkt hat das Salz nicht. Bei 210° sintert es plötzlich, aber der dann bleibende Körper ist bei 285° noch nicht geschmolzen.

0,1746 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 15° und 761 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_3Cl$:	Gefunden:
N	10,98	11,29 %.

Schwefelsaures Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, $[C_{24}H_{17}N_3]_2H_2SO_4$.

Wird analog dem Chlorid dargestellt. Feine blaßgelbe Nadeln; beim Erhitzen sintert der Körper plötzlich bei 235°, ist aber bei 285° noch nicht geschmolzen.

0,1876 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 14° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_{48}H_{36}O_4N_6S$:	Gefunden:
N	10,63	10,77 %.

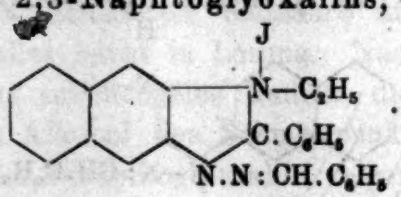
Pikrinsaures Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin, $C_{24}H_{17}N_3[C_6H_2(NO_2)_3.OH]$.

1 g Benzylidenhydrazon wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und dann eine heiße alkoholische Lösung von 0,7 g Pikrinsäure hinzugefügt; das Pikrat fällt sofort als gelber, kristallinischer Niederschlag aus. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Feine gelbe Nadeln, die bei 248°—249° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung schmelzen.

0,1758 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 17° und 768 mm Druck.

	Berechnet für $C_{30}H_{20}O_7N_6$:	Gefunden:
N	14,62	14,95 %.

Jodäthylat des Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins,

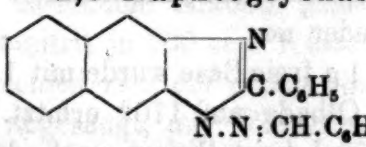


2 g Benzylidenhydrazon werden mit 5 ccm Jodmethyl und 10 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden lang im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Die nach dem Erkalten im Rohr befindlichen gelben Kristalle werden von der braunen Mutterlauge abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Feine gelbe Nadeln, die bei 218° unter Schwarzfärbung schmelzen. Der Körper ist in siedendem Alkohol sehr schwer löslich.

0,2876 g Substanz gaben 0,1310 g AgJ.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2J$:	Gefunden:
J	24,72	24,61 %.

o-Nitrobenzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,

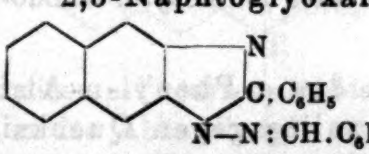


1 g freie Base wird mit 70 ccm absolutem Alkohol und 1 g o-Nitrobenzaldehyd 18 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Der Alkohol färbt sich allmählich tief dunkelgelb und die farblose Base verwandelt sich in eine braungelbe kristalline Masse. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Schöne goldigbraune Nadeln vom Schmelzp. 217°—218°. Sehr schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol.

0,2042 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 16° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_2N_4$:	Gefunden:
N	14,32	14,55 %.

o-Oxybenzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin,



1 g Base wird mit 300 ccm absolutem Alkohol und 2 g Salicylaldehyd 18 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die farblose amorphe Base verwandelt sich allmählich in einen Brei feiner, schwach gelblich gefärbter Nadeln. Nach dem Erkalten wird abgesaugt,

mit Alkohol nachgewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Feine schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 284° unter Schwarzfärbung schmelzen. Außerordentlich schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol.

0,1628 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 16° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}ON_3$:	Gefunden:
N	11,60	11,86 %.

Versuche zur Darstellung von Ketonhydrazonen des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins.

1. Aceton. 1 g der Base wurde mit einem großen Überschuß von Aceton längere Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; die Base löst sich, kristallisiert aber beim Erkalten unverändert wieder aus.

2. Acetophenon. 1 g freie Base wurde mit 1 g Acetophenon $1^1/_2$ Stunden lang im Ölbade auf 170° erhitzt. Ein Teil der Base geht in Lösung und kristallisiert nach dem Erkalten in glänzenden Blättchen wieder aus. Die Reaktionsmasse wurde mit Äther versetzt, abgesaugt und gut mit Äther nachgewaschen. Der erhaltene Körper zeigte den unveränderten Schmelzpunkt von 264° des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins.

Verhalten des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins gegen Zinkstaub und Eisessig.

3 g freie Base wurden längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig behandelt. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wurde in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich ein dicker weißer flockiger Niederschlag abschied. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. 2,9 g schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 245°. Salzsaures μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin.

Verhalten des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalins gegen Quecksilberoxyd.

1 g freie Base wurde mit 50 ccm Alkohol und 5 g gefälltem Quecksilberoxyd mehrere Tage lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Eine Schwärzung des Quecksilberoxydes trat nicht ein. Aus der Reaktionsmasse konnte die angewandte Menge der freien Base wieder gewonnen werden.

Verhalten der Base gegen Cyansäure.

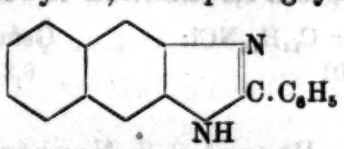
2 g salzsaures Salz wurden in der nötigen Menge siedendem Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 2 g Kaliumcyanat in 200 ccm Wasser gegossen. Es schied sich sofort ein dicker weißer flockiger Niederschlag ab. Das Ganze wurde langsam auf 80° erhitzt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,6 g. Der Körper erwies sich als μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin.

Verhalten der Base gegen salpetrige Säure.

a) **Natriumnitrit.** 2 g salzsaures Salz wurden in der nötigen Menge siedendem Alkohol gelöst und in eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Es schied sich ein dicker weißer flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 1,6 g. Der Körper erwies sich als μ-Phenyl-n-Amido-2,1-Naphtoglyoxalin.

b) **Amylnitrit.** 1 g freie Base wurde mit 50 ccm Alkohol übergossen, 2 g Amylnitrit hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt; unter schwacher Gasentwicklung ging die freie Base allmählich mit lebhaft gelber Farbe in Lösung. Nach dem Wegdampfen der Hauptmenge Alkohol kristallisierte allmählich ein gelbes Salz, das bei 280° noch nicht geschmolzen war und sich als salzsaures μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin erwies.

μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin,



10 g Benzyliden-μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin werden in der in der Abhandlung[1]) „über die Reduktion von Hydrazonen in saurer Lösung" beschriebenen Weise mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Die gelbe alkoholische Reaktionsflüssigkeit wird in stark verdünnte Salzsäure gegossen, wobei

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 211.

das salzsaure μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin sofort als hellgelber flockiger Niederschlag ausfällt. Das Salz wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung unter Umrühren in stark verdünntes Ammoniak gegossen, wobei die Base sich sofort als dicker weißer flockiger Niederschlag ausscheidet. Die Base ist spielend löslich in Alkohol und Essigäther, schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol. 1 g löst sich in ca. 25 ccm siedendem Benzol. Man erhält die Base aus Benzol in kleinen Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt 210°—211°. Die im Röhrchen wieder erstarrte Substanz zeigt bei neuem Erhitzen den Schmelzp. 192°.

0,1836 g Substanz gaben 18,4 ccm N bei 18° und 759 mm Druck.

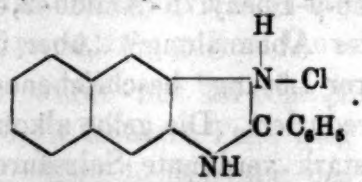
	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	11,50	11,79 %.

Zum Nachweis des bei der Reduktion entstandenen Benzylamins und Dibenzylamins werden die sauren Mutterlaugen auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Natronlauge versetzt, bis alles zuerst ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist und ausgeäthert. In die feuchte ätherische Lösung wird Kohlendioxyd eingeleitet, wobei kohlensaures Benzylamin ausfällt. Durch Überführen in das salzsaure Salz wurde das Benzylamin identifiziert. Die vom Benzylamin befreite ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Salzsäure versetzt. Das abgeschiedene salzsaure Dibenzylamin wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1894 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 13° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	6,01	6,21 %.

Salzsaures μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin,



Das bei der Reduktion gewonnene rohe salzsaure Salz wird aus Alkohol umkristallisiert. Ziemlich leicht löslich in

siedendem Alkohol mit gelber Farbe, kristallisiert daraus als flockige, undeutlich kristalline, intensiv gelb gefärbte Masse. Beginnt bei 170° zu sintern, ist aber bei 285° noch nicht geschmolzen.

0,1873 g Substanz gaben 15,7 ccm N bei 19° und 770 ccm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N	10,01	9,77 %.

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich.

Schwefelsaures μ-Phenyl-2,3-Naphtoglyoxalin, $[C_{17}H_{12}N_2]_2H_2SO_4$.

Man erhält das Salz als flockigen, gelben Niederschlag beim Eingießen einer alkoholischen Lösung der freien Base in stark verdünnte Schwefelsäure. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

0,1886 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 13° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{34}H_{28}O_4S$:	Gefunden:
N	9,58	9,31 %.

Das Salz ist sehr schwer verbrennlich.

Über Mareks Vorschlag zur Verwendung einer nur 5 cm langen Kupferoxyddrahtnetzrolle bei der Elementaranalyse;

von

M. Dennstedt.

Zu den in Heft 8 dies. Journ. S. 359 u. f. von J. Marek gemachten Vorschlägen möchte ich mir folgende Bemerkungen erlauben.

Marek benutzt im wesentlichen die von mir für die vereinfachte Elementaranalyse vorgeschlagene Anordnung, nur ersetzt er den Platinquarz oder das Platin wieder durch Kupferoxyd in Gestalt einer 5 cm langen oxydierten Kupferoxyddrahtnetzrolle, füllt das zur Absorption dienende Bleisuperoxyd wieder unmittelbar in das Rohr ein, verkürzt das hinten geschlossene Einsatzrohr für die Substanz und biegt das vordere, zu einer Spitze ausgezogene Ende des Verbrennungsrohrs um.

Der Ersatz des Platins durch Kupferoxyd bedeutet hier ebenso einen Rückschritt, wie der Ersatz des Kopfferschen Platinasbests durch Kupferoxydasbest nach Lippmann und Fleissner. Während man bei Katalysatoren, wie Platin oder Palladium, die mehr durch Beschleunigung der Reaktion und durch Erniedrigung der Entzündungstemperatur, als durch Aufnahme und Übertragung von Sauerstoff wirken, diese Wirksamkeit durch Vergrößerung der Oberfläche, d. h. durch feinere Verteilung steigern kann, kann man bei den Stoffen, die man besser nur als Sauerstoffüberträger bezeichnet, wie z. B. Kupferoxyd, die Wirksamkeit bloß durch Vermehrung der Masse erhöhen.

Daraus ergibt sich schon das Widersinnige des Kupferoxydasbests, der gewissermaßen durch Asbest verdünnt, natürlich in gleich langer Schicht viel weniger disponiblen Sauerstoff enthält und dementsprechend weniger wirksam ist. Daß die Vergrößerung der Oberfläche hier keinen Zweck hat, folgt

schon daraus, daß selbst grobes Kupferoxyd, wie man sich bei jeder Verbrennung leicht überzeugen kann, nicht nur an der Oberfläche, sondern durch die ganze Masse hindurch reduziert wird. Trotzdem kommt man, wenn man im Sauerstoffstrom verbrennt, wie Marek richtig angibt, und wie ich schon 1903 in meinem, auf dem Internationalen Kongreß in Berlin gehaltenen Vortrage besonders betont habe, mit sehr wenig Kupferoxyd aus, ja man kann noch unter 5 cm Länge heruntergehen, auch ohne die von Marek vorgeschlagene Asbestdichtung, wenn man nur Vergasung der Substanz und Sauerstoffstrom richtig aufeinander einstellt.

Im übrigen ist, wie Hassler und ich[1]) experimentell gezeigt haben, bei der Verbrennung das Platin dem Kupferoxyd als Katalysator überlegen.

Das ganze Geheimnis der Elementaranalyse im Sauerstoffstrom beruht überhaupt nur, was leider immer wieder vergessen oder nicht geglaubt wird, auf dieser so einfach und leicht zu erreichenden richtigen Abstimmung. Die zu einer Verbrennung nötige Zeit hängt von der Stärke des Sauerstoffstroms ab; man muß nicht, wie das so oft geschieht, den Sauerstoffstrom auf eine bestimmte Vergasung der Substanz einstellen wollen, sondern man muß umgekehrt die Vergasung auf einen gegebenen Sauerstoffstrom einrichten. Dessen Stärke richtet sich nun wieder nach der Leistungsfähigkeit der Absorptionsapparate, namentlich für die Kohlensäure; benutzt man z. B. die von mir angegebene Natronkalkente, so kann man unbedenklich den Sauerstoffstrom auf 80 ccm und darüber steigern. Das wird man natürlich nur vorübergehend tun, wenn die Vergasung der Substanz zu lebhaft werden sollte, für gewöhnlich begnügt man sich mit geringerer Stärke. Wie man Sauerstoff und Vergasung ohne Schwierigkeit aufeinander einstellt, habe ich in den Berichten 39, 1624 beschrieben.

Herr Marek wird sich leicht durch den Versuch überzeugen, daß man auch bei Kupferoxyd keines besonders großen Sauerstoffreservoires bedarf, so daß sogar eine Schicht von etwa 1—2 cm genügt und daß nur ein wenig Geschick

[1]) Journal für Gasbeleuchtung 45 (1906).

und Achtsamkeit genügt, um ein Überdestillieren unverbrannter Substanz zu vermeiden.

Aber auch bei einer kurzen Schicht Kupferoxyd muß man alle die Nachteile, die mit dem Kupferoxyd überhaupt gegenüber dem Platin verbunden sind, wieder in Kauf nehmen.

Ich will sie nicht alle anführen und nur den wichtigsten hervorheben, daß man sich die Verbrennung schwefel- und halogenhaltiger Körper erschwert und die gleichzeitige Bestimmung dieser Elemente in derselben Substanzmenge unmöglich macht.

Erschwert wird die Verbrennung dadurch, daß natürlich das Kupferoxyd einen Teil dieser Bestandteile zurückhält und daß es dadurch allmählich verunreinigt und unwirksam wird. Selbst wenn man eine längere Schicht anwenden wollte, muß doch das Rohr von Zeit zu Zeit neu gefüllt werden, was bei der Marekschen Anordnung, dem vorn ausgezogenen und umgebogenen Verbrennungsrohr eine ziemliche Unbequemlichkeit bedeutet. Außerdem wird auch das vorgelegte Bleisuperoxyd bei der Verbrennung stickstoff-, halogen- und schwefelhaltiger Verbindungen allmählich verbraucht und muß dann erneuert werden.

Der Verzicht auf die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel bedeutet ebenfalls einen Rückschritt.

Selbst wenn die von Marek angeführten neuen Methoden der Bestimmung von Schwefel und Halogen wirklich dasselbe an Genauigkeit leisten sollten, so bleiben sie in bezug auf Schnelligkeit, Bequemlichkeit und allgemeine Anwendbarkeit weit hinter der Verbrennung entschieden zurück. Daß man bei der augenblicklichen Beschaffenheit des Jenaer Glases bei der Schwefelbestimmung gezwungen ist, das Rohr auszuspülen, bedingt eine Arbeit von höchstens 2 Minuten und kommt gegenüber der Zeit, die man bei den anderen Methoden schon allein für das Auflösen der Schmelze braucht, gar nicht in Betracht.

Marek füllt das zur Absorption der Oxyde des Stickstoffs usw. dienende Bleisuperoxyd wieder unmittelbar in das Rohr ein, das er an dieser Stelle wieder wie Kopffer mit

einem Luftbade umschließt, um es auf 180°—200° zu erwärmen.

Hassler und ich haben gezeigt[1]), daß eine so genaue Innehaltung einer bestimmten Temperatur durchaus überflüssig, daß ein stärkeres Erhitzen aber schon aus dem Grunde praktischer ist, weil man die Geschwindigkeit der Gasmoleküle und damit ihre Berührung mit dem Absorptionsmittel steigert, so daß man mit weit weniger Bleisuperoxyd im Schiffchen auskommt. Auf die daraus erwachsenden Vorteile brauche ich nicht näher einzugehen.

Marek hat nun weiter das zur Aufnahme des Schiffchens mit der Substanz dienende Einsatzrohr aus mir nicht recht verständlichen Gründen verkürzt, er muß daher mit der Substanz, je nach ihrer Flüchtigkeit, 4—10 cm von der Kontaktsubstanz entfernt bleiben. Dadurch entsteht wieder ein langer Raum, wo sich aus dem Dampf der Substanz und dem Sauerstoff ein verpuffendes Gemisch bilden kann.

Die Verpuffungen sind allerdings immer nur schwach, können aber doch zum Verlust einer Analyse führen.

Verwendet man längere Einsatzröhren und füllt man den Raum vor dem Schiffchen mit einem schwer schmelzbaren Glasstabe aus[2]), so ist jede Verpuffung ausgeschlossen. Um nun das Einsatzrohr auch bei solchen Substanzen anwenden zu können, die viel und schwer verbrennliche Kohle abscheiden, hat Marek, ähnlich wie Blau, eine Vorrichtung ersonnen, mit der er während der Verbrennung das Schiffchen aus dem Einsatzrohr herausziehen und schließlich auch dieses verschieben kann. Inwiefern diese Einrichtung bequemer und weniger kompliziert sein soll, als die doppelte Sauerstoffzuführung, vermag ich nicht einzusehen. Im Gegenteil hat sich diese im Gebrauch als so einfach und zuverlässig bewährt, daß sie im Chemischen Staats-Laboratorium ausschließlich benutzt und sogar den scheinbar einfacheren Einsatzröhren allgemein vorgezogen wird.

Die Einsatzröhren finden nur noch für ganz flüchtige Stoffe, und zwar mit voller Sicherheit Verwendung.

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Ch. 417 (1903).

[2]) S. Ber. 39, 1626.

Marek aber kehrt für sehr flüchtige Stoffe zu einem umständlichen, gar mit Dreiweghahn versehenen Apparat zur Vergasung der Substanz außerhalb des Verbrennungsrohrs zurück, ähnlich dem, den Dimroth und Wislicenus für eine allerdings bei 20° siedende Substanz benutzt haben. Er führt damit von neuem eine für über etwa 40° siedende Stoffe sicher unnötige Komplikation ein.

Ich habe die Mareksche Abhandlung mit schmerzlichem Bedauern darüber gelesen, daß so viel Scharfsinn, Fleiß, Mühe und Arbeit unnötig verschwendet werden, um bei der Elementaranalyse Schwierigkeiten zu überwinden, die entweder gar nicht vorhanden oder längst in weit einfacherer Weise beseitigt sind.

Zu der Geschichte des colloïdalen Goldes;

von

L. Vanino.

In den meisten Publikationen, welche sich mit der Herstellung colloïdaler Goldlösungen beschäftigen, wird Faraday als derjenige genannt, der zuerst die Bildung genannter Lösungen beobachtete. Fest steht, daß Faraday zur Herstellung der Lösungen Phosphor verwendete und den Suspensionscharakter derselben erkannte. Aber ohne das Verdienst Faradays schmälern zu wollen, möchte ich doch darauf hinweisen, daß schon die ältere Literatur verschiedene Male auf Vorläufer nach dieser Richtung hinweist. So lesen wir in Junkers Conspectus chemiae 1, 882, daß nach Angaben des Buches sol sine veste der Phosphor das Gold in einen roten Schleim verwandelt und aus Macquers chymischem Wörterbuch ersehen wir, daß Zink das Gold purpurrot fällt und der Harn dunkelrot. An anderer Stelle lesen wir auch, daß das Gold durch starke elektrische Schläge in ein purpurrotes Pulver, welches Glas rot färbt, verwandelt wird. Auch die Schwefelleber wird als Auflösungsmittel des Goldes auf trockenem Wege erwähnt und das Zinnchlorür wird eingehendst als Mittel empfohlen, welches das Gold als purpurfarbenes Pulver (Goldpurpur) fällt und welches der Feuchtigkeit (Lösung) eine Purpurfarbe verleiht (Bergmann). Ohne Zweifel muß auch das trinkbare Gold[1]), die Goldtinktur, welche die alten Chemiker hauptsächlich mit Rosmarinöl bereiteten, zu den Vorläufern des colloïdalen Goldes gerechnet werden.

Daß unsere Vorfahren von der Natur dieser Tinkturen die richtige Vorstellung hatten, beweist ferner eine Mitteilung, die wir in dem schon erwähnten Wörterbuche lesen.

---

[1]) Über die Darstellung habe ich seinerzeit eingehender in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft publiziert. Ohne Wasser entstehen bei längerem Stehen grüne Lösungen mit Oberflächenschimmer, mit Wasser farbige Lösungen verschiedener Art.

„Übrigens", schreibt Macquer, „sind alle diese Goldtinkturen nichts anderes, als ein überaus feingeteiltes und in einer öligen Flüssigkeit schwimmend gemachtes Gold. Sie sind folglich, eigentlich zu reden, keine Tinkturen, und können, wie Herr Baron (Lemery) in seiner Ausgabe von Lemerys Chemie sehr wohl erinnert, auch nur insofern trinkbares Gold genannt werden, insofern man mit diesen Namen keinen anderen Begriff als den verbindet, daß das Gold in einer Flüssigkeit schwimmt und in so feine Teilchen gebracht worden ist, daß es selbst in der Gestalt einer Feuchtigkeit getrunken werden kann."

Interessant in den älteren Literaturangaben sind auch die Urteile über den medizinischen Wert des Goldes. So schreibt Macquer: „Wer auf Goldtinkturen viel hält oder glaubt, daß das Gold vor anderen natürlichen Körpern in Ansehen der heilsamen Kräfte etwas voraus habe, so gibt derselbe seine schwache Kenntnis in der Natur zu erkennen und ist von abergläubischen Meinungen nicht weit entfernt."

Plinius[1]) war anderer Anschauung. Er berichtet, daß das Gold in vielen Fällen als kräftiges Arzneimittel wirkt.

Gold in den Arzneischatz einzuführen, ist im übrigen schon vielfach versucht worden. Nach Hager tauchten insbesondere im Anfang des 19. Jahrhunderts die alchemistischen Anschauungen über die medizinische Wirkung des Goldes wieder auf. Die vierte Ausgabe des deutschen Arzneibuches hat das letzte Goldpräparat, das Aurum natrium chloratum, ausgeschaltet, aber aus den vorzüglich redigierten Meyerschen Jahrbüchern ersehen wir, daß man noch immer Goldpräparate einzuführen versucht. Sogar gegen Trunksucht ist Goldchlorid von Keeley empfohlen worden.

Das Aurum colloïdale hat sich jedoch in der Reihe der modernen Arzneimittel gegenüber dem viel begehrten Argentum colloïdale noch keinen Platz erobert. — Gold in höchst fein verteiltem Zustande ist übrigens schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von Cretien, einem französischen Arzte, empfohlen worden.

[1]) Buch 33, Kap. 25.